

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



DE 694 20 550 T 2

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

97 EP 0 688 352 B 1

10 DE 694 20 550 T 2

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
C 09 J 7/02  
C 09 J 5/00

- 21 Deutsches Aktenzeichen: 694 20 550.8  
86 PCT-Aktenzeichen: PCT/US94/02418  
96 Europäisches Aktenzeichen: 94 912 184.2  
87 PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 94/20585  
86 PCT-Anmeldetag: 7. 3. 1994  
87 Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: 15. 9. 1994  
97 Erstveröffentlichung durch das EPA: 27. 12. 1995  
97 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 8. 9. 1999  
47 Veröffentlichungstag im Patentblatt: 4. 5. 2000

30 Unionspriorität:  
28424 09. 03. 1993 US

73 Patentinhaber:  
Minnesota Mining and Mfg. Co., Saint Paul, Minn.,  
US

74 Vertreter:  
Vossius & Partner, 81675 München

84 Benannte Vertragsstaaten:  
BE, DE, ES, FR, GB, IE, IT

72 Erfinder:  
CALLAHAN, Joseph, P., Jr., Saint Paul, MN  
55133-3427, US; ENANOZA, Rudyard, M., Saint  
Paul, MN 55133-3427, US; GROESS, Michael, S.,  
Saint Paul, MN 55133-3427, US; WEIGEL, Mark, D.,  
Saint Paul, MN 55133-3427, US

54 VERFAHREN ZUR MAGNETISCH UND/ODER ELEKTROSTATISCH POSITIONIERUNG VON  
HAFTKLEBEMITTELKÜGELCHEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 694 20 550 T 2

10. Nov. 1999

EP-B-0 688 352

94 91 2184.2

MINNESOTA MINING &amp; MANUFACTURING CO.

u.Z.: H 413 EP

VERFAHREN ZUR MAGNETISCHEN UND/ODER ELEKTROSTATISCHEN  
POSITIONIERUNG VON HAFTKLEBEMITTELKÜGELCHEN

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Positionierung (eines) von Haftklebemittelkugelchen(s), umfassend einen Haftklebemittelkern und ein nichtklebriges Schalenmaterial, das den Kern umgibt, wobei (das) die Haftklebemittelkugelchen durch magnetische Mittel, elektrostatische Mittel oder eine Kombination davon positioniert werden (kann) können.

Diese Erfindung betrifft auch beschichtete Substrate, umfassend (ein) Haftklebemittelkugelchen, (das) die einen Haftklebemittelkern und ein nichtklebriges Schalenmaterial, das den Kern umgibt, (umfaßt) umfassen, wobei (das) die Kugelchen imstande (ist) sind, durch magnetische Mittel auf einem Substrat positioniert zu werden.

Es versteht sich im allgemeinen, daß mikroeingekapselte Klebemittelkugelchen eine Schale, die einen flüssigen oder festen Klebemittelkern umgibt oder einkapselt, umfassen. Die Schale ist für das Kernmaterial undurchlässig und ist hinreichend fest, um eine Freilegung des Kerns während der normalen Handhabung der Kugelchen zu verhindern. Bei der Anwendung von Wärme, Druck, mechanischer Gewalt oder dergleichen zerbricht jedoch die Schale, zerreißt, wird aufgelöst oder durch den Kern absorbiert, wodurch der Kern freigelegt wird. Mikroeing kapselung wird in Microcapsules and Microencapsulation Techniques (Mikrokapseln und Verfahren zur Mikroeing kapselung) von M.H. Gutcho (veröffentlicht von Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, 1976) und Microcapsule Processing and Technology (Verarbeitung und Technologie von Mikrokapseln) von A. Kondo, herausgegeben von J.W. van Valkenburg, veröffentlicht von Marcel Dekker, Inc., New York, New York, 1979, diskutiert. Beschrieben sind begrenzte Anwendungen für die Schalenmaterialien, wie Kernrückhaltung, Klebfreimachung oder als Teil des Klebemittelsystems.

Zwei allgemein verwendete Verfahren zur Herstellung von mikroeingekapselten Klebemittelkugelchen sind Koazervation und in-situ-Polymerisation. Bei der Koazervation wird eine kontinuierliche Schale erzeugt, wenn ein wasserlösliches Polymer aus einer wäßrigen Lösung kondensiert wird. Die Schale bildet sich um einen Keim eines Materials, das der Kern wird, herum. Schalen dieser Art, die auf Gelatine und Gummiarabicum basieren, sind bekannt.

Zum Beispiel offenbart die US-Patentschrift 2,907,682 „Adhesive Tape Containing Pressure Rupturable Capsules“ („Klebeband mit durch Druck zerreibaren Kapseln“), erteilt am 6. Oktober 1959 an H.J. Eichel, ein Klebeband, umfassend ein Gewebe mit einer Beschichtung aus zwei Arten von durch Druck zerreibaren Kapseln darauf. Eine Art von Kapsel enthält ein flüssiges Lösungsmittel; die andere enthält ein im wesentlichen festes Klebemittel, das in dem Lösungsmittel löslich ist. Wenn Druck auf das Band angewendet wird, zerreißen die Kapseln, und das Klebemittel und das Lösungsmittel werden vermischt. Die Kapseln schließen eine harte Schale ein, die durch Koazervation aus Gelatine und Gummiarabicum erzeugt wird. Diese Kügelchen werden in Dispersionsform auf das Substrat aufgebracht und getrocknet.

Die US-Patentschrift 2,988,460, „Adhesive Tape“ („Klebeband“), erteilt am 13. Juni 1961 an H.J. Eichel, offenbart ein Klebeband, umfassend eine Gewebe, das mit durch Druck zerbrechlichen Kapseln beschichtet ist. Jede Kapsel schließt eine harte Schale ein, die einen Klebemittelkern umgibt. Die Kapseln werden durch Koazervation erzeugt und werden in Dispersion aufgebracht. Bei der Anwendung von Druck bei einer Temperatur wesentlich oberhalb von 100°F (37,8°C) zerbrechen die Schalen, und die Klebemittelkerne werden klebrig und fließen. Die US-Patentschrift 2,988,461, „Klebmittel“, erteilt am 13. Juni 1961 an H.J. Eichel, ist der unmittelbar vorhergehenden Patentschrift ähnlich, außer daß zur Aktivierung des Klebemittels die Anwendung von Druck ohne Wärme gefordert wird. In diesem Fall wird das Klebemittel ebenfalls in Dispersionsform aufbracht.

Die japanische Kokai-Patentschrift 63-273680, „Capsule Type Adhesive and Adhesion Method Using Capsule Type Adhesive“ („Klebmittel vom Kapseltyp und Klebeverfahren unter Verwendung von Klebemittel vom Kapseltyp“), veröffentlicht am 10. November 1988, offenbart ein Öl mit einem darin gelösten Klebemittel. Das Öl ist in einer Gelatinekapsel eingeschlossen. Die Anwendung von Druck auf die Kapsel bewirkt, daß dieselbe zerbricht, wobei das Öl/Klebmittel-Gemisch freigesetzt wird. Es gibt keine Erwähnung des betreffenden Beschichtungsverfahrens, bei dem das Kapselklebemittel verwendet wird.

Die japanische Patentveröffentlichung 60-124679, „Pressure Sensitive Adhesive Sheet“ („Haftklebefolie“), veröffentlicht am 3. Juli 1985, offenbart verschiedene Klebemittelmikrokapseln. Zum Beispiel veranschaulicht Figur 2(d), die in der japanischen Patentveröffentlichung 60-124679 enthalten ist, einen Haftklebemittelkern, der mit einem feinen anorganischen Pulver bedeckt und dann durch einen Polymerfilm, der durch Koazervation erhalten wird, eingekapselt wird. Zur Freilegung des Klebemittelkerns wird auf die Mikrokapsel Druck angewendet. Die Kügelchen werden anschließend unter Verwendung einer einfachen Grundierung mit Sprhaufbringung der Klebemitteldispersion oder Staubaufbringung eines trocknen Klebemittelmaterials aufgebracht.

In-situ-Polymerisation ist ein zweites allgemein angewendetes Verfahren zur Herstellung von mikroeingekapselten Klebemittelkügelchen. Eine Schale, erzeugt aus einem

gasförmigen, flüssigen, wasser- oder öllöslichen Monomer oder einem Polymer mit niedrigem Molekulargewicht, wird auf der Oberfläche eines Kernmaterials polymerisiert, wobei ein Polymerfilm geschaffen wird, der die gesamte Oberfläche des Kernmaterials bedeckt. Schalen, die auf Harnstoff-Formaldehyd basieren, sind bekannt. Eine Vielzahl von Materialien, einschließlich Homopolymere, Copolymere, Pfropfcopolymere und Blockcopolymere, können zur Erzeugung der Schale verwendet werden. Zum Beispiel offenbart die britische Patentbeschreibung 989,264, „Microcapsules and Method of Producing Them“ („Mikrokapseln und Verfahren zu ihrer Herstellung“), veröffentlicht am 14. April 1965, Mikrokapseln, die diskrete, ausgeprägte und kontinuierliche Aminoplastschalenwände auf nicht mit Wasser mischbaren, inerten, festen oder flüssigen Füllteilchen umfassen. Es werden keine Beschichtungsverfahren beschrieben. In-situ-Polymerisation wird auch in der japanischen Kokai-Patentschrift 2-102280, „Microencapsulated Pressure Sensitive Adhesive Agent“ („Mikroeingekapseltes Haftklebemittel“), veröffentlicht am 13. April 1990, erwähnt, die ein Haftklebemittel in einer nicht-Haftklebemittelschale, die das Mittel umgibt, offenbart. Es wird ein Staubaufbringungsverfahren angewendet.

Klebmittelkügelchen werden auch in anderen Veröffentlichungen diskutiert. Zum Beispiel offenbart die US-Patentschrift 4,091,162 „Adhesives“ („Klebmittel“), erteilt am 23. Mai 1978 an Henderson et al., ein „Kern-Schale“-Polymerteilchen, umfassend einen weichen, klebrigen polymeren Kern, der von einer harten, nichtklebrigen, nichtblockierenden polymeren Schale umgeben ist. Die Polymerschalen machen die Klebmittelkügelchen, die dann aus der Dispersion, aus einer Lösung oder durch Heißschmelzen aufgebracht werden können, nicht-blockierend (d.h. nicht-agglomerierend) in einer Latexdispersion. Die Kügelchen werden durch Polymerisieren des Kerns und nachfolgendes Polymerisieren der Schale um den Kern herum erzeugt. Ein typisches „Kern-Schale“-Polymerteilchen ist in Fig. 1 der Patentschrift von Henderson et al. abgebildet.

Die japanische Kokai-Patentschrift 2-102280 offenbart ein ähnliches Verfahren zur Herstellung einer Struktur, die einen Klebmittelkern und eine nicht-Klebmittelschale einschließt, das das Polymerisieren eines Kerns und nachfolgendes Polymerisieren der Schale um den Kern herum beinhaltet. Die vorstehend erwähnte japanische Patentveröffentlichung 60-124679 offenbart drei Klebmittelmikrokapseln, die anders sind als die Koarzervatstruktur, die in der Zeichnung der Figur 2(d) abgebildet ist. Die Figur 2(a) zeigt eine Klebmittelmikrokapsel, in der ein gefrorenes und gemahlenes Haftklebemittel mit einem colophoniumartigen oder terpenartigen Harz gemischt wird, wobei ein Pulver erzeugt wird, das bei Raumtemperatur, wie verlautet, gut fließt. Die in der Zeichnung der Figur 2(b) abgebildete Klebmittelmikrokapsel umfaßt offensichtlich die Klebmittelmikrokapsel der Figur 2(a), die weiterhin mit einem anorganischen Pulver, wie Siliciumdioxid, Bentonit, Aluminiumoxid oder Talkum, beschichtet ist, so daß die Fließfähigkeit der Mikrokapseln

vergrößert wird. Die Klebemittelmikrokapsel der Figur 2(c) umfaßt einen Klebemittelkern, der lediglich mit einem anorganischen Pulver beschichtet ist.

Young et al., US-Patentschriften 4,833,179 und deren Ausscheidung 4,952,650, „Suspension Polymerisation“ („Suspensionspolymerisation“), erteilt am 23. Mai 1989 bzw. am 28. August 1990, offenbaren die Herstellung von nicht-agglomerierenden Haftklebemittelkugeln durch Suspensionspolymerisation. Die Kugeln schließen eine anorganische Beschichtung aus Siliciumdioxidpulver, die einen Klebemittelkern umgibt, ein. Die Aufbringung der Kugeln durch Heißschmelzbeschichtung wird beschrieben.

Die vorstehend erwähnten Druckschriften, die einen Klebemittelkern, umgeben von einer Schale, beschreiben, versagen bei der Offenbarung einer Schale, die die Fähigkeit hat, in irgendeiner Weise bei der Positionierung des Haftklebemittelkerns verwendet zu werden.

Die japanische Patentveröffentlichung 62-3192, „Powder Adhesive for Electrostatic Gravure Printing“ („Pulverförmiges Klebemittel für elektrostatischen Tiefdruck“), veröffentlicht am 23. Januar 1987, offenbart die Fähigkeit eines Schalenmaterials, zum Zweck der Tiefdruckbeschichtung von gepulverten Heißschmelzklebemitteln elektrostatisch aufgeladen zu werden. Nur nicht-Haftklebemittel mit begrenzter Größe (5 µm bis 40 µm), Ladungsmengen und Aufladungsverfahren (Coronaentladung) werden offenbart. Für diese wird nur beansprucht, daß sie für elektrostatische Tiefdruckverfahren verwendbar sind.

Die US-Patentschrift 4,427,481, „Magnetized Hot Melt Adhesive and Method of Preparing Same“ („Magnetisiertes Heißschmelzklebemittel und Verfahren zu dessen Herstellung“), erteilt am 24. Januar 1984 an Mulik et al., diskutiert die Einführung eines permanent magnetisierten ferromagnetischen Stoffes in ein Heißschmelzklebemittel, wodurch eine Dispersion erzeugt wird. Sie wird dann zu einem Streifenmaterial geformt, welches dann wieder vor der Aktivierung des Heißschmelzklebemittels positioniert werden kann. Bei Anwendung von Wärme fließt das Material, und die magnetisierten Teilchen ziehen das Klebemittel in die Verbindungsstelle, die verschlossen werden soll. Die Patentschrift lehrt nicht ein klebfrei gemachtes PSA-Kügelchen, das ein magnetisch ansprechendes Material enthält.

Klebmittelkugeln werden im allgemeinen durch eine Anzahl von Mitteln, wie aus Dispersionen, aus Lösungen, über Heißschmelzaufbringungen und durch Zerstäuben, auf Substrate aufgebracht. Heißschmelzaufbringungen können insbesondere nachteilig sein, indem das Aufbringungsverfahren eine hohe Temperatur erfordern kann, die zur Zersetzung des Klebemittels führen kann. Weiterhin können Verfahren der Musteraufbringung, wie die Tiefdruckaufbringung, unbequem sein, zurückzuführen auf die Notwendigkeit, für jedes Muster eine neue Walze einzuwechseln, was sowohl zeitraubend als auch teuer sein kann.

WO 92/20 722 beschreibt ein Verfahren zur Polymerisation von nicht-agglomerierenden, lagerungsstabilen Haftklebemittel(PSA)-Kugeln aus Acrylatcopolymer,

die bei tiefen Temperaturen extrudierbar sind, in wäßriger Suspension. Es beschreibt auch die Copolymer-PSA-Kügelchen und daraus hergestellte Klebemittel.

US-A-4,254,201 betrifft einen Haftklebemitteltoner zur Verwendung in der elektrostatischen Photographie, der im wesentlichen aus porösen Aggregaten besteht. Jedes Aggregat besteht im wesentlichen aus einem Cluster aus einer Vielzahl von einzelnen Körnchen der Haftklebemittelsubstanz, wobei jedes Körnchen durch einen Beschichtungsfilm aus einem filmerzeugenden Material eingekapselt ist. Teilchen eines anorganischen oder organischen Pigments und/oder eines magnetischen Stoffes sind innerhalb des Aggregats in den Zwischenräumen zwischen den Körnchen enthalten und auf den Oberflächen der eingekapselten Körnchen abgelagert. Der Toner kann auf einer Oberfläche, die ein latentes elektrostatisches Bild trägt, leicht druckfixiert werden, indem ein geringer Kontaktdruck angewendet wird.

Es besteht ein Bedarf an einer anderen Ausführungsform eines Verfahrens zum Aufbringen von Klebemittel auf ein Substrat, insbesondere als System mit 100% Feststoff. Es besteht insbesondere ein Bedarf an einem Verfahren zur Musteraufbringung von Klebemitteln mit 100% Feststoff ohne die Heißschmelzklebemittelsystemen innewohnenden Nachteile. Wir haben ein derartiges Verfahren entdeckt. Es besteht ebenfalls ein Bedarf an einem Klebemittel, das durch ein lösungsmittelfreies System leicht auf ein Substrat aufgebracht werden kann. Wir haben ein derartiges Klebemittel entdeckt.

Die vorliegende Erfindung betrifft den Gegenstand, der in den Ansprüchen offenbart ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbringung von PSA-Kügelchen durch elektrostatische Mittel, magnetische Mittel oder beide vor ihrer Aktivierung. Das (die) gemäß dem Verfahren der Erfindung verwendbare(n) Haftklebemittelkügelchen umfaßt (umfassen) einen Haftklebemittelkern mit einer kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Schalenbeschichtung auf seiner Oberfläche, wobei die Natur der Schale ist, daß sie die Fähigkeit hat, eine elektrostatische Ladung zu halten, und/oder die Natur des Kügelchen ist, daß es magnetisch ansprechend ist, so daß es bei der Positionierung oder dem Transport des PSA-Kügelchen verwendbar ist.

Das Verfahren der Erfindung zur Bereitstellung eines mit Haftklebemittelkügelchen beschichteten Substrats umfaßt die Schritte:

(a) Bereitstellen eines Substrats und (eines) von Haftklebemittelkügelchen(s), wobei jedes der Kügelchen einen Haftklebemittelkern und eine klebfreie Schale darum herum umfaßt, wobei (das) die Haftklebemittelkügelchen elektrostatisch aufladbar, magnetisch ansprechend oder beides (ist) sind;

(b) Positionieren (des) der Kügelchen(s) auf einem Substrat durch ein Mittel, ausgewählt aus elektrostatischer Kraft (elektrostatischen Kräften), magnetischer Kraft



(magnetischen Kräften), sowohl elektrostatischen Kräften als auch magnetischen Kräften, zur Erzeugung einer klebfreien Beschichtung aus (den) den Kügelchen auf dem Substrat.

Das Verfahren kann weiterhin einen Schritt (c) der Aktivierung (des) der Kügelchen(s) auf dem Substrat umfassen, wobei der Haftklebemittelkern freigelegt wird und eine Beschichtung aus dem Haftklebemittel auf dem Substrat geschaffen wird.

Die Erfindung verwendet ein Klebemittelkugelchen, umfassend einen Haftklebemittelkern und eine klebfreie Schale darum herum, wobei das Kugelchen imstande ist, durch magnetische Mittel auf ein Substrat aufgebracht zu werden. Die in der Erfindung verwendeten Klebemittelkugelchen sind umweltmäßig vorteilhaft, indem sie in einem lösungsmittelfreien Verfahren hergestellt werden und somit beim Aufbringen keine Lösungsmittel freisetzen.

Die Erfindung ist in bezug auf die folgenden Figuren vollständiger verständlich.

Fig. 1 zeigt eine graphische Darstellung, die für die Kügelchen der Beispiele 1 bis 11 die statische Spannung gegen die Zeit darstellt.

Fig. 2 zeigt die parallele Ausrichtung der magnetisch ansprechenden Kügelchen des Beispiels 5 auf einer Papier/Magnetband-Grenzfläche, hergestellt nach dem Verfahren des Beispiels 13.

Das Haftklebemittelkugelchen, das nach dem Verfahren dieser Erfindung verwendbar ist, umfaßt einen Kern, umfassend ein Haftklebemittel, und eine Schale, die um den Kern herum angeordnet ist. Diese Schale kann in der Natur entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich sein, solange sie den Haftklebemittelkern klebfrei macht. Die Schale ist von einer Natur, daß eine elektrostatische Ladung an ihre Oberfläche vermittelt werden kann, und/oder die Schale kann magnetisch ansprechend sein und/oder der Kern kann magnetisch ansprechend sein.

#### Haftklebemittelkerne

Der Kern wird hier manchmal als „der Haftklebemittelkern“ bezeichnet, wobei selbstverständlich ist, daß dies bedeutet, daß der Kern ein Haftklebemittelmaterial umfaßt. Wie hier verwendet, bedeutet „Haftklebemittelmaterial“ ein Material, das Haftklebrigkeit zeigt; das heißt, ein Material, das klebrig ist, wenn es mit leichtem Druck berührt wird. Jedoch macht, wie nachstehend erklärt wird, die Schale das Kugelchen nichtklebrig. Die PSA, die die PSA-Kerne ausmachen, sind typischerweise von der Art, die verwendbare PSA-beschichtete Materialien liefern, wie Folienmaterialien (z.B. Bänder, Etiketten und dergleichen), Metalle, Kunststoffe, keramische Stoffe usw.

Der Haftklebemittelkern kann eine Vielfalt von Klebemitteln umfassen. Die Haftklebemittelkerne können aus Klebemitteln erhalten werden einschließlich, ohne aber

darauf begrenzt zu sein, derjenigen, die ausgewählt sind aus Polyacrylaten, herkömmlichen Gummiarten einschließlich, ohne aber darauf begrenzt zu sein, derjenigen, die aus natürlichen Gummiarten, Styrol-Butadien-Blockcopolymeren, elastomeren Gummiarten wie Butylgummi und Poly(alpha-olefinen) und Gemischen davon ausgewählt sind. Weichmacher und/oder Klebrigmacher werden im allgemeinen hinzugesetzt, um die erwünschten Haftklebemittleigenschaften herzustellen. Noch andere geeignete Klebemittelkerne schließen diejenigen ein, die aus Vinyletherpolymeren und Silicon-Haftklebemitteln ausgewählt sind, beide können mit Acryl-Haftklebemitteln gemischt oder als Acrylcopolymere hergestellt werden. Für alle diese PSA-Kerne können die gleichen Schalenbeschichtungen verwendet werden.

Der Durchmesser des PSA-Kerns kann in Abhängigkeit von der gewünschten Anwendung variieren. Typischerweise liegt der Durchmesser des PSA-Kerns im Bereich von etwa 10 Mikrometern bis etwa 3200 Mikrometern, vorzugsweise etwa 25 bis etwa 500 Mikrometern. Typischerweise liefern Kügelchen mit einem kleineren Kerndurchmesser eine stärker kontinuierliche PSA-Beschichtung auf einem Substrat, auf dem sie aufgebracht sind und aktiviert werden. Umgekehrt liefern Kügelchen mit einem größeren Kerndurchmesser eine stärker diskontinuierliche Beschichtung auf einem Substrat, auf dem sie aufbracht sind und aktiviert werden. Kügelchen mit einem kleineren Kerndurchmesser neigen jedoch dazu, ein höheres Verhältnis von Schale zu Kern zu haben, was somit eine Beschichtung ergibt, die geringere Haftwerte schafft.

Die Haftklebemittelkerne können nach einer Anzahl von Verfahren hergestellt werden. Zum Beispiel können die PSA-Kerne durch Granulieren von massivem Haftklebemittelmaterial bei tiefen Temperaturen (z.B. etwa  $-60^{\circ}\text{C}$  oder darunter) hergestellt werden. Das Haftklebemittel kann mit flüssigem Stickstoff gefroren werden, so daß das Klebemittel klebfrei gemacht wird, und dann gemahlen werden, wobei gekörnte Materie geliefert wird, die als Klebemittelkerne verwendbar ist. Außerdem können die PSA-Kerne durch ein Verfahren in wäßriger Suspension hergestellt werden, wie die nachstehend beschriebenen Kerne.

Ein Polyacrylat-Haftklebemittelkern kann durch ein Polymerisationsverfahren in wäßriger Suspension ähnlich dem, das in der US-Patentschrift 4,833,179 und der US-Patentschrift 4,952,650 offenbart ist, hergestellt werden. Im allgemeinen beinhaltet das in diesen Patentschriften beschriebene Suspensionspolymerisationsverfahren die Schritte:

- (1) Herstellen eines Monomervorgemisches, umfassend:
  - (a) (einen) Acrylsäureester eines nichttertiären Alkohols, wobei der Alkohol 1 bis 18 Kohlenstoffatome hat, während die mittlere Anzahl der Kohlenstoffatome etwa 4 bis etwa 12 beträgt;
  - (b) ein funktionelles Monomer, das mit dem Acrylsäureester copolymerisierbar ist;

- (c) einen Radikalinitiator, und
- (d) ein Kettenübertragungsmittel;
- (2) Kombinieren des Vorgemisches mit einer Wasserphase, die ein Dispersionshilfsmittel und/oder einen Stabilisator enthält, zur Erzeugung einer Dispersion; und
- (3) gleichzeitig Rühren der Suspension, um die Polymerisation des Monomerenvorgemisches zu erlauben, bis sich die Klebemittelkerne bilden.

Zu Alkylacrylatmonomeren (d.h. Acrylsäureestermonomere), die bei der Herstellung des Haftklebemittels verwendbar sind, gehören, ohne aber darauf begrenzt zu sein, monofunktionelle, ungesättigte Acrylatestermonomere. Eingeschlossen in diese Klasse von Monomeren sind zum Beispiel Isooctylacrylat, Isononylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Dodecylacrylat, n-Butylacrylat, Hexylacrylat und Gemische davon. Die Acrylatmonomere umfassen mindestens etwa 70 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Gesamtgehalts an Monomer, vorzugsweise etwa 75 Gewichtsteile bis etwa 90 Gewichtsteile. Wenn nicht anders angegeben, sind alle Teile Gewichtsteile.

Alkylfumarate und Alkylmaleate (basierend auf Fumarsäure bzw. Maleinsäure) können ebenfalls erfolgreich verwendet werden. Beispiele dafür sind, ohne darauf begrenzt zu sein, diejenigen, die aus Dibutylmaleat, Dioctylfumarat, Dibutylfumarat und Dioctylmaleat ausgewählt sind.

Das mit dem Acrylsäureester, dem Fumarsäureester oder dem Maleinsäureester copolymerisierbare funktionelle Monomer wird in das Monomerenvorgemisch eingelagert, so daß eine Eigenschaft (zum Beispiel Ablösehaftung oder Scherhaltefestigkeit) des so erhaltenen Klebemittelkerns modifiziert wird. Das funktionelle Monomer kann ein polares Monomer sein. „Polare Monomere“ schließen sowohl mäßig polare als auch stark polare Monomere ein. Polarität (d.h. die Fähigkeit zu Wasserstoffbrückenbindung) wird häufig durch die Verwendung von Begriffen wie „stark“, „mäßig“ und „schwach“ beschrieben. Zu Druckschriften, die diese und anderer Löslichkeitsbegriffe beschreiben, gehören „Solvents“ („Lösungsmittel“), Paint Testing Manual, 3rd Ed., G.G. Seward, Editor, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pennsylvania, und „A Three-Dimensional Approach to Solubility“ („Dreidimensionale Annäherung an die Löslichkeit“), Journal of Paint Technology, 38 (496), 269–280. Zu stark polaren Monomeren, die hier verwendbar sind, gehören Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Hydroxyalkylacrylate, Styrolsulfonsäure oder das Natriumsalz davon, Maleinsäure, Fumarsäure, Citraconsäure, Acrylamide und substituierte Acrylamide. Zu mäßig polaren Monomeren, die hier verwendbar sind, gehören N-Vinyl lactame, wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril und Dimethylaminopropylmethacrylat.

Zu anderen monomeren Materialien, die als funktionelles Monomer verwendet werden können, gehören Makromere der Art, die in der US-Patentschrift 3,786,116 offenbart ist, wie

1-Polystyrylethylmethacrylat, Vinylester, wie Vinylacetat und Vinylchlorid, Dialkylmaleate, wie Dioctylmaleat und Dibutylmaleat, Dialkylfumarate wie Dioctylfumarat und Dibutylfumarat, und Alkylmethacrylate, wie Methylmethacrylat.

Gemische von allen vorstehend angegebenen funktionellen Monomeren können ebenfalls verwendet werden. Zum Beispiel umfaßt ein bevorzugtes funktionelles Monomer ein Gemisch von Vinylacetat, Methylmethacrylat und Methacrylsäure. Das funktionelle Monomer kann bis zu etwa 30 Gewichtsteile des Vorgemisches, bezogen auf den Gesamtgehalt an Monomer, vorzugsweise etwa 10 bis etwa 25 Gewichtsteile, umfassen.

Initiatoren für das Polymerisieren der Monomere zur Schaffung der Klebemittelkerne der Erfindung sind diejenigen, die normalerweise für die radikalische Polymerisation von Acrylat-, Fumarat- und Maleatmonomeren geeignet sind und die öllöslich sind und eine geringe Löslichkeit in Wasser haben, die, ohne aber darauf begrenzt zu sein, diejenigen einschließen, die aus organischen Peroxiden, wie Benzoylperoxid, Laurylperoxid, ausgewählt sind, und verschiedenartige thermische Initiatoren. Ein Beispiel eines verwendbaren thermischen Initiators ist 2,2'-Azobis(isobutyronitril), im Handel erhältlich von E.I. duPont de Nemours & Co. (Wilmington, Delaware) unter dem Handelsnamen VAZO<sup>TM</sup>64. Der Initiator liegt in einem Anteil im Bereich von etwa 0,05 bis etwa 1 Gewichtsteil, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Gesamtgehalts an Monomer, vor.

Im Verlauf der Ausführung der Suspensionspolymerisation dieser Klebemittelkerne können Kettenübertragungsmittel einschließlich, ohne aber darauf begrenzt zu sein, derjenigen, die aus Mercaptanen, Alkoholen und Kohlenstofftetrabromid ausgewählt sind, verwendbar sein. Typische Beispiele verwendbarer Kettenübertragungsmittel sind diejenigen, die aus Isooctylthioglycolat, Kohlenstofftetrabromid usw. ausgewählt sind. Das Kettenübertragungsmittel liegt in einem Anteil vor, der im Bereich von etwa 0,01 bis etwa 0,5 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Gesamtgehalts an Monomer, liegt.

Wenn eine Polymerisation in wäßriger Suspension zur Herstellung dieser Klebemittelkerne verwendet wird, können herkömmliche Dispersionshilfsmittel, Stabilisatoren und gegebenenfalls anionische und nichtionische oberflächenaktive Mittel vorteilhaft verwendet werden. Der Anteil des oberflächenaktiven Mittels, wenn es eingeschlossen ist, beträgt vorzugsweise etwa 2,5 Teile pro Million bis etwa 1,0 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Gesamtgehalts an Monomer. Typische Beispiele verwendbarer oberflächenaktiver Mittel sind diejenigen, die aus Natriumlaurylsulfat, Natriumdioctylsulfosuccinat und Gemischen davon ausgewählt sind.

Dispersionshilfsmittel sind diejenigen, die herkömmlicherweise in Suspensionspolymerisationsverfahren verwendet werden. Typischerweise sind sie wasserunlösliche oder minimal wasserlösliche anorganische Pulver, einschließlich, ohne aber darauf begrenzt zu sein, derjenigen, die aus dreibasischem Calciumphosphat,

Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Bariumphosphat, hydrophilen Siliciumdioxiden, Zinkoxid, Magnesiumcarbonat und Gemischen davon ausgewählt sind.

Typische Stabilisatoren sind wasserlösliche organische Verbindungen, einschließlich, ohne aber darauf begrenzt zu sein, derjenigen, die aus Polyvinylalkohol, Poly-N-vinyl-2-pyrrolidon, Polyacrylsäure, Polyacrylamid, Hydroxyalkylcellulose und Gemischen davon ausgewählt sind. Poly-N-vinyl-2-pyrrolidon und Polyvinylalkohol mit einem viskositätsbezogenen Molekulargewicht von etwa 15,000 bis etwa 630,000 werden bevorzugt. Der Gesamtanteil an Dispersionshilfsmittel und Stabilisator liegt bei einem Anteil im Bereich von etwa 0,01 Gewichtsteilen bis etwa 5 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Gesamtgehalts an Monomer.

Gegebenenfalls können Photovernetzungsmittel bei der Herstellung der Klebemittelkerne der Erfindung verwendet werden. Typische Beispiele verwendbarer Vernetzungsmittel sind copolymerisierbare aromatische Ketonmonomere, wie Acryloxybenzophenon. Wenn vorhanden, umfaßt der Photovernetzer im allgemeinen etwa 0,01 Gewichtsteile bis etwa 5 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Gesamtgehalts an Monomer.

Verschiedene Verarbeitungshilfsstoffe können ebenfalls in das Monomerenvorgemisch eingeschlossen werden. Derartige Verarbeitungshilfsstoffe schließen zum Beispiel Basen, einschließlich, ohne aber darauf begrenzt zu sein, derjenigen, die aus Ammoniak, tertiären Aminen, Natriumhydroxid, Bariumhydroxid, Calciumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid und Gemischen davon ausgewählt sind, ein. Diese Verarbeitungshilfsstoffe umfassen etwa 0,1 Gewichtsteile bis etwa 5 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Gesamtgewichts an Monomer.

Gemäß einem Verfahren zur Herstellung der Polyacrylat-PSA-Kerne werden die Monomere, der Radikalinitiator, das Kettenübertragungsmittel und andere Verarbeitungshilfsstoffe (sofern eingeschlossen) in dem vorgeschriebenen Verhältnis gemischt, wobei ein Monomerenvorgemisch erzeugt wird. Das Monomerenvorgemisch wird dann mit einer wäßrigen Phase, umfassend Wasser, ein Dispersionshilfsmittel, einen Stabilisator, alle optionalen oberflächenaktiven Mittel (alle wie vorstehend ausführlicher diskutiert), kombiniert und unter Rühren etwa 1 bis 10 Stunden bei einer Temperatur von etwa 45°C bis etwa 85°C polymerisiert, wobei sich eine Suspension ergibt, die die bevorzugten Klebemittelkerne enthält. Die Kerne können gewaschen und durch Mittel wie Schwerkraftfiltration von dem Wasser getrennt werden. Das filtrierte Produkt umfaßt im allgemeinen etwa 15 bis etwa 30 Gewichtsprozent Wasser. Die so erhaltenen Klebemittelkerne haben typischerweise einen Durchmesser von etwa 10 Mikrometern ( $\mu\text{m}$ ) bis etwa 3200 Mikrometern und sind gewöhnlich perlförmig.

### Schalen der Haftklebemittelkugeln

Der Haftklebemittelkern hat eine nichtklebrige Schale, die um ihn herum angeordnet ist. Wie bereits gezeigt, kann der Kern mit einer Schale, umfassend ein elektrostatisch aufladbares Material, beschichtet werden und/oder kann der Kern mit einem magnetisch ansprechenden Material beschichtet und/oder imprägniert werden.

Das Schalenmaterial des Kügelchen kann verwendet werden, um anfänglich das PSA-Kügelchen auf dem zu beschichtenden endgültigen Substrat oder auf einem ersten Substrat, das als Übertragungsmedium dient, zu positionieren. Wenn gewünscht, kann man eine Reihe von Übertragungsmedien verwenden. Diese Positionierung auf dem endgültigen Substrat und/oder den Übertragungsmedien kann durch die Verwendung von elektrostatisch aufladbaren Schalenmaterialien, wie z.B. diejenigen in der triboelektrischen Reihe, und/oder magnetisch ansprechenden Materialien, die um den PSA-Kern herum eingebettet oder dispergiert werden, erreicht werden. Normalerweise würde die Anwesenheit einer statischen Ladung auf einem Klebemittelkugeln als Behinderung angesehen werden und daher unerwünscht sein, aber wir haben eine Vielfalt neuer Beschichtungsverfahren entdeckt, die von dieser vorher unerwünschten Eigenschaft Gebrauch machen. Wir haben auch neue Beschichtungsverfahren entdeckt, die von unseren neuen magnetisch ansprechenden Kügelchen Gebrauch machen.

Eine Form der Schalenbeschichtung wird als im wesentlichen diskontinuierlich angesehen. „Im wesentlichen diskontinuierlich“ bedeutet, daß die Schalenbeschichtung eine Mehrzahl diskreter Teilchen umfaßt, die den an sich klebrigen Kern praktisch umgeben, so daß der Kern praktisch nicht freigelegt ist. Eine andere Form der Schalenbeschichtung wird als im wesentlichen kontinuierlich angesehen. „Im wesentlichen kontinuierlich“ bedeutet, daß die Schale, wenn sie auch darin vielleicht Spalten oder Risse enthält, nicht eine Mehrzahl diskreter Teilchen, die den Klebemittelkern praktisch umgeben, sondern vielmehr eine praktisch kontinuierliche Schale umfaßt.

Die Teilchen, die den Kern umgeben, wobei eine im wesentlichen diskontinuierliche Schale geschaffen wird, sind in Größe und Gestalt praktisch einheitlich. Die Teilchen können in einer einzigen Schicht oder in mehr als einer Schicht um den Kern herum bereitgestellt werden oder können in Gruppen oder Clustern bereitgestellt werden, die so zusammenwirken, daß sie den Kern praktisch umgeben. Durch „praktisch umgeben“ und „praktisch nicht freigelegt“ wird anerkannt, daß Lücken oder Zwischenräume zwischen einzelnen Teilchen (oder Clustern davon) existieren können, so lange, wie die Oberfläche des Kerns nicht in einem Maße freigelegt ist, das die Kügelchen nicht freifließend sind, wie hierin nachstehend vollständiger erklärt wird.

Die Schalenmaterialien können durch in-situ-Polymerisation, in Form einer Latex- oder Lösungsmitteldispersion oder als granuliertes Pulver aufgebracht werden. Wenn die Schalenmaterialien als granuliertes Pulver aufgebracht werden, können die

Haftklebemittelkerne nach einer Vielzahl von Verfahren, wie Bestäuben des Kerns mit oder Walzen des Kerns in dem granulierten Pulver, beschichtet werden.

#### Elektrostatisch aufladbare Schalenmaterialien

Verwendbare elektrostatisch aufladbare Schalenmaterialien schließen eine breite Vielfalt von nichtklebrigen Materialien ein, einschließlich, ohne aber darauf begrenzt zu sein, derjenigen, die ausgewählt sind aus nichtklebrigen thermoplastischen Polymeren; natürlichen Polymeren einschließlich, ohne aber darauf begrenzt zu sein, derjenigen, die ausgewählt sind aus Wolle, Seide, Cellulosen wie Baumwolle und Leinen, Stärke, Gelatine, Polysacchariden wie Agar und Carrageenan usw.; wärmehärtbaren Polymeren, einschließlich, ohne aber darauf begrenzt zu sein, derjenigen, die ausgewählt sind aus Harnstoff-Formaldehydharzen, Phenol/Resorcinol-Formaldehydharzen, Melamin-Formaldehydharzen; Epoxyharzen; Alkydharzen; organischen Verbindungen, die in gepulverter Form hergestellt werden können, einschließlich, ohne aber darauf begrenzt zu sein, derjenigen, die ausgewählt sind aus Harzestern, Terpenen; und elektrostatisch aufladbaren anorganischen Materialien einschließlich, ohne aber darauf begrenzt zu sein, derjenigen, die ausgewählt sind aus Siliciumdioxid, Titandioxid, Calciumcarbonat, keramischen Stoffen, Talkum, Kaolin, Ton, Gesteinsmehlen, wie Quarz, Asbest, Galenit, Gips und dergleichen.

Gemäß einem Verfahren zur Bereitstellung von Klebemittelkernen mit einer elektrostatisch aufladbaren und/oder magnetisch ansprechenden Schale, so daß Klebemittelkugeln gemäß der Erfindung erzeugt werden, kann ein polymeres Material mit der wäßrigen Suspension der erzeugten Klebemittelkerne (wenn die Kerne durch eine Polymerisation in wäßriger Suspension erzeugt werden) kombiniert werden. Ein Beispiel eines derartigen polymeren Materials ist ein organisches thermoplastisches Homopolymer oder ein organisches thermoplastisches Copolymer, erhalten aus einem Latex des Homopolymers oder des Copolymers (nachfolgend zuweilen zusammengefaßt als „ein organischer Polymerlatex“ bezeichnet) oder erhalten aus einer Lösungsmitteldispersion des Homopolymers oder des Copolymers (nachfolgend zuweilen zusammengefaßt als „eine Lösungsmitteldispersion eines organischen Polymers“ bezeichnet). Magnetisch aufnahmefähige oder magnetisierte Teilchen (magnetisch ansprechende Teilchen) können oder können nicht zu der Lösungsmitteldispersion des organischen Polymerlatex hinzugesetzt werden und dann zum Zweck der Erzeugung von Keimteilchen für die Bildung der Klebemittelkerne oder für die verbesserte Anziehung der beschichteten Teilchen während der Nachbehandlung der Klebemittelkerne getrocknet und zerrieben werden. In einer anderen Ausführungsform kann das Material, aus dem die Schale erzeugt wird, als granuliertes Pulver, das gegebenenfalls magnetisch aufnahmefähige Teilchen umfassen kann, bereitgestellt werden.

„Thermoplastisch“ bedeutet ein Material, das imstande ist, über einen bestimmten Temperaturbereich wiederholt durch Wärme erweicht und durch Abkühlen erhärtet zu werden. „Wärmehärtbar“ bedeutet ein Material, das imstande ist, durch Anwendung von Wärme hart gemacht zu werden. „Latex“ bezeichnet eine wäßrige Dispersion des speziellen Materials, die typischerweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt wird. „Copolymer“ bedeutet ein polymeres Material, das aus zwei oder mehr Monomeren besteht.

Eine Art von Polymerschale der Erfindung kann Monomere oder Gemische davon umfassen, die durch ein radikalisches Polymerisationsverfahren, wie Emulsions-, Suspensions- oder Massepolymerisation, polymerisiert werden. Wenn die Polymerschale aus Emulsions- oder Suspensionspolymerisationsverfahren unter Verwendung von Redox(Reduktions-Oxidations)- oder thermisch aktivierten Initiatoren erhalten wird, wird sie in der Form eines organischen Polymerlatex bereitgestellt. Vorzugsweise wird das Polymeradditiv als Latex mit Teilchen mit einem Durchmesser von 10  $\mu\text{m}$  oder weniger bereitgestellt. Wenn gewünscht, kann der Latex getrocknet und gemahlen werden, wobei das Polymeradditiv in Pulverform oder granulierter Form bereitgestellt wird. Dieses Pulver kann verwendet werden, um die Klebemittelkerne klebfrei zu machen. In einer anderen Ausführungsform kann das Pulver dann in einem passenden organischen Lösungsmittel redispergiert werden, wobei eine Lösungsmitteldispersion des organischen Polymers geliefert wird. In einer anderen Ausführungsform kann der organische Polymerlatex in einem passenden organischen Lösungsmittel gelöst werden. Zu geeigneten organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit niedriger Polarität, wie Isopropanol und n-Butanol, aliphatische Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie Hexan und Heptan, aromatische Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie Benzol, Toluol und Xylol, ebenso wie Tetrahydrofuran, Methyläthylketon und dergleichen.

Radikalische Masse- oder Lösungspolymerisation, die thermische oder photochemische Initiierung unter Verwendung von organischen Peroxiden, Hydroperoxiden, Azo- oder Diazoverbindungen erfordern, können verwendet werden. Andere Polymerisationsverfahren, wie kationische, anionische und Koordinationspolymerisation, können die Polymerschale ebenfalls bereitstellen. Druckschriften, die derartige Verfahren diskutieren, sind F.W. Billmeyer, Textbook of Polymer Science, 3rd Ed., Wiley, Interscience 1984, S. 85–91, und R. Morrison und R. Boyd, Organic Chemistry, 3rd Ed., Allyn and Bacon, 1973, S. 1037–1039.

Die kationische Polymerisation ist vorzugsweise auf Beschichtungen aus ungesättigtem Kohlenwasserstoffpolymer begrenzt, so daß Lewisssäuren, Protonsäuren oder Carbeniumionen typischerweise als Katalysatoren zusammen mit niedrigen Reaktionstemperaturen (d.h. gewöhnlich unterhalb der Raumtemperatur) verwendet werden. Anionische Polymerisation (auch als „lebende“ Polymerisation bekannt) wird typischerweise durch starke Anionen, die aus Alkylolithium, Natrium in flüssigem Ammoniak und dergleichen erhalten werden, bei Raumtemperatur oder tiefer initiiert, wobei sich im wesentlichen monodisperse Polymere



ergeben. Koordinationspolymerisation ist mit Ziegler-Natta-Katalysatoren verbunden, die gewöhnlich in Fließbettverfahren verwendet werden, wobei sich stereospezifische Polymere ergeben. Das nach einem dieser Verfahren hergestellte Polymer liegt nach Entfernen des Lösungsmittels oder Trägers, sofern solches verwendet wurde, gewöhnlich in massiver oder halbmassiver Form vor. Granulieren des so erhaltenen Produkts liefert das Polymeradditiv in mikronisierter Pulverform.

Zu für die Erzeugung des thermoplastischen entweder Homopolymers oder Copolymers geeigneten Monomeren gehören, ohne aber darauf begrenzt zu sein, diejenigen, die ausgewählt sind aus Styrol, Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Alkylmethacrylaten, wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat oder Butylmethacrylat und Gemische davon (d.h., eine Vinylgruppe und Acrylatgruppe enthaltende Materialien). Wenn das Polymeradditiv als thermoplastisches Copolymer bereitgestellt wird, können die vorstehenden Monomere miteinander gemischt werden und/oder weiterhin mit einem polaren Comonomer gemischt werden einschließlich, ohne aber darauf begrenzt zu sein, derjenigen, die ausgewählt sind aus Natriumstyrolsulfonat, Natriumacrylat, Natriummethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Natriummaleat, Natriumfumarat, Citraconsäure, Vinylbetainen, N-Vinyl-2-pyrrolidon, 4-Vinylpyridin, Acrylamiden, substituierten Acrylamiden und Gemischen davon. Zu bevorzugten polaren Comonomeren gehören Natriumstyrolsulfonat, Acrylsäure, Natriumacrylat, Methacrylsäure, Natriummethacrylat, N-Vinyl-2-pyrrolidon und Acrylamid. Wenn vorhanden, umfaßt das polare Comonomer etwa 0,5 Gewichtsteile bis etwa 10 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Gesamtgehalts an Monomer der organischen Copolymerbeschichtung.

Sowohl die Klebemittelkerne als auch die Schalenbeschichtungen können einen oder mehrere Hilfsstoffe enthalten. Zu bevorzugten Hilfsstoffen gehören diejenigen, die aus Klebrigmachern, Weichmachern, Pigmenten, Farbstoffen, Streckungsmitteln, Füllstoffen, Antioxidantien, multifunktionellen Vernetzungsmitteln, Stabilisatoren, magnetisch ansprechenden Materialien (nachstehend diskutiert) und Gemischen davon ausgewählt sind. Ein besonders bevorzugtes Additiv ist Bisvinylether, der starke Kohäsionsfestigkeit liefert. Wenn vorhanden, umfaßt dieses Additiv im allgemeinen von etwa 0,5 bis etwa 1 Gewichtsteil, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Gesamtgehalts an Monomer des Klebemittelkerns.

Vorzugsweise hat das thermoplastische Homopolymer oder Copolymer eine Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) von mindestens etwa  $25^{\circ}\text{C}$ , stärker bevorzugt von etwa  $90$  bis etwa  $95^{\circ}\text{C}$ , während der Klebemittelkern vorzugsweise eine  $T_g$  unter etwa  $20^{\circ}\text{C}$  hat. Wenn die  $T_g$  des Homopolymers oder Copolymers der Schale niedriger als etwa  $25^{\circ}\text{C}$  ist, kann sie zu nahe an der  $T_g$  des Klebemittelkernmaterials sein und kann im Ergebnis dazu neigen, sich damit zu vermischen und möglicherweise die Eigenschaft des freien Fließens der Klebemittelkugeln der Erfindung stofflich nachteilig beeinflussen.

Die folgenden sind mehrere spezielle Verfahren zur Ausstattung der PSA-Kerne mit einer Schale. Das Schalenmaterial, ob als organischer Polymerlatex, Lösungsmitteldispersion oder als Pulver bereitgestellt, kann nach mehreren verschiedenen Verfahren mit den Haftklebemittelkernen vereinigt werden, wobei Klebemittelkügelchen gemäß der Erfindung erzeugt werden. In jedem Fall wird das Schalenmaterial in einem Anteil bereitgestellt, der im Bereich von etwa 1 Gewichtsteil bis etwa 5 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen der Klebemittelkerne, vorzugsweise von etwa 2 Gewichtsteilen bis etwa 3 Gewichtsteilen, liegt.

Gemäß einem Verfahren kann ein organischer Polymerlatex, erhalten durch Emulsionspolymerisation, mit vorher erzeugten und abfiltrierten Klebemittelkernen vereinigt und dann gerührt werden, so daß die Klebemittelkerne mit einer im wesentlichen diskontinuierlichen organischen Polymerschale, erhalten aus dem Latex, ausgestattet werden. In einer anderen Ausführungsform kann eine in-situ-Emulsionspolymerisation verwendet werden, um eine diskontinuierliche Beschichtung herzustellen. Gemäß dieser Herangehensweise werden die Bestandteile, die die Schale liefern, zusammengemischt und in Anwesenheit der vorher erzeugten Klebemittelkerne emulsionspolymerisiert. Gemäß einem dritten Verfahren zur Herstellung einer diskontinuierlichen Schalenbeschichtung können die Bestandteile, die die Schale liefern, zu dem Monomerenvorgemisch des Klebemittelkerns nach der Exotherme, die während dessen Suspensionspolymerisation auftritt, hinzugegeben werden. Die Schalenmaterialien können dann emulsionspolymerisiert werden. Als vierte andere Ausführungsform zur Herstellung einer diskontinuierlichen Schalenbeschichtung kann ein organischer Polymerlatex zur Erzeugung der Schale mit dem Monomerenvorgemisch des Klebemittelkerns vor der Suspensionspolymerisation der Kerne vereinigt werden. Eine derartige Herangehensweise kann als „in-line“-Verfahren angesehen werden.

#### Magnetisch ansprechende Materialien

Die in der Erfindung verwendeten Kügelchen können ein oder mehrere magnetisch ansprechende Materialien umfassen, um die Positionierung der Kügelchen zu unterstützen. Der Begriff „magnetisch ansprechende Materialien“, wie er hier verwendet wird, bezeichnet Materialien mit hinreichender magnetischer Anziehungskraft, um beim Transport des PSA-Kügelchens der Erfindung auf ein Übertragungsmedium und/oder Substrat verwendbar zu sein. Zu magnetisch ansprechenden Materialien gehören, ohne aber darauf begrenzt zu sein, ferromagnetische Materialien, Salze von ferromagnetischen Materialien und Legierungen von ferromagnetischen Materialien, die magnetisiert oder nicht magnetisiert sein können. Zum Beispiel kann ein ferromagnetisches Material permanent magnetisiert werden, wobei ein magnetisch ansprechendes Material erzeugt wird, das ein Permanentmagnet ist.

Beispiele verwendbarer ferromagnetischer Materialien sind, ohne aber darauf begrenzt zu sein, diejenigen, die ausgewählt sind aus Eisen, Cobalt, Nickel, Gadolinium, Dysprosium einschließlich Legierungen und Salzen dieser Metalle mit anderen elementaren Materialien

einschließlich, ohne aber darauf begrenzt zu sein, derjenigen die ausgewählt sind aus Kohlenstoff, Silicium, Aluminium, Kupfer, Chrom, Mangan, Magnesium, Titan, Barium, Strontium, Wolfram, Vanadin, Niob, Platin und Silber. Nickel ist wegen seiner geringen Kosten und der niedrigen Reaktivität ein bevorzugtes ferromagnetisches Material. Eisen ist wegen seiner Neigung zum Oxidieren weniger verwendbar.

Es ist möglich, die magnetisch ansprechenden Materialien mit einem Material zur Verbesserung der Affinität des magnetisch ansprechenden Materials zu dem PSA-Kern zu beschichten. Eine derartige Beschichtung ist von erhöhter Wichtigkeit, wenn bei der Erzeugung der PSA-Kerne eine Suspensionspolymerisation verwendet wird, da die Wasserphase eine Phasentrennung des magnetisch ansprechenden Materials bewirken kann. Vorzugsweise wird das (die) magnetische ansprechende(n) Teilchen mit einem thermoplastischen Material beschichtet. Zu verwendbaren thermoplastischen Materialien gehören, ohne aber darauf begrenzt zu sein, diejenigen, die aus einer Dispersion polymerer Thermoplasten ausgewählt sind, wie diejenigen, die aus Acrylaten, Polyolefinen, Polystyrolen erhalten werden, und das andere Schalenmaterial, das nachstehend diskutiert wird.

Die Anzahl und Größe der magnetisch ansprechenden Teilchen, die in dem PSA-Kern oder in der Schale oder in beiden enthalten sind, kann variieren. Ein magnetisches Teilchen kann ausreichend sein. Ein magnetisches Teilchen würde jedoch nicht ausreichend sein, um den PSA-Kern mit einer nichtklebrigen Schale auszustatten. Der Überrest der nichtklebrigen Schale müßte so mit einem nichtklebrigen elektrostatisch aufladbaren Material (vorstehend diskutiert) und/oder einem neutralen inerten organischen oder anorganischen nichtklebrigen Material ausgestattet werden, das weder elektrostatisch aufladbar noch magnetisch ansprechend ist, das die PSA-Eigenschaften des PSA-Kerns nicht stört. Beispiele derartiger neutraler anorganischer Materialien sind, ohne aber darauf begrenzt zu sein, diejenigen, die ausgewählt sind aus anorganischen Salzen, einschließlich, ohne aber darauf begrenzt zu sein, derjenigen, die aus Pulvern von Bariumsulfat, Natriumchlorid, Calciumsulfat, Calciumchlorid, Natriumsulfat, Natriumphosphat, Calciumphosphat, Gemischen davon und dergleichen ausgewählt sind.

Die Größe und Anzahl der magnetischen Teilchen, wenn sie ohne alle triboelektrischen Materialien verwendet werden, muß ausreichend sein, um die Übertragung des in der Erfindung verwendeten Klebemittelkügelchens auf ein Übertragungsmedium, wenn es verwendet wird, und/oder auf das zu beschichtende endgültige Substrat zu erlauben. Wenn eine große Menge von magnetischem Material verwendet wird, kann es die Klebemittleigenschaften der aus den Kügelchen hergestellten PSA-Beschichtung stören. Wenn eine sehr große Menge an magnetischem Material eingeschlossen wird, fungiert das Kügelchen mehr oder weniger als Mittel zum Kleben eines magnetischen Materials an ein Substrat statt als Mittel zum Kleben eines PSA an ein Substrat.

Die Größe der magnetischen Teilchen kann variieren. Typischerweise hat jedes magnetische Teilchen einen kleineren Durchmesser als die PSA-Kerne, die sie umgeben und/oder in die sie eingebettet sind. Typischerweise hat jedes (haben alle) magnetische(n) Teilchen einen Durchmesser von etwa 1 bis etwa 100 Mikrometern.

#### Verfahren zur Trocknung der Kügelchen

Sobald die Grundstruktur der Kügelchen, umfassend den Haftklebemittelkern und die nichtklebrige, elektrisch ansprechende Schale und/oder den magnetisch ansprechenden Kern und/oder die magnetisch ansprechende Schale, erzeugt worden ist, können die Kügelchen, wenn sie in einer Suspension enthalten sind, getrocknet werden, so daß die Kügelchen in einen im wesentlichen feuchtigkeitsfreien Zustand umgewandelt werden. „Im wesentlichen feuchtigkeitsfrei“ bedeutet, daß die Kügelchen nicht mehr als etwa 5% Feuchtigkeit enthalten. Jedes aus einer Vielfalt von herkömmlicherweise verwendeten Trocknungsverfahren, wie zum Beispiel Gefriertrocknen, Heißluftschnelltrocknung, Sprühtrocknung, Fließbettrocknung oder Kolonnentrocknung, kann verwendet werden. Sprühtrocknung ist ein besonders bevorzugtes Verfahren. Die Kügelchen können vor dem Trocknen abfiltriert werden, wobei zum Beispiel ein Volumenentwässerungsverfahren wie ein Transportband verwendet wird.

#### Verfahren zum Aufbringen der Kügelchen

Haftklebemittelkügelchen, die gemäß dem Verfahren der Erfindung verwendbar sind, sind diejenigen, die in einer Anwendung verwendbar sind, in der ein Haftklebemittel Verwendung haben würde. Vorzugsweise werden die Kügelchen auf ein Substrat aufgebracht, indem sie als System mit 100% Feststoffen aufgeschichtet werden. Vor, während oder nach dem Aufbringen der Klebemittelkügelchen auf das endgültige Substrat werden die Kügelchen aktiviert, wobei die Haftklebemittelkerne freigelegt werden. Die Kügelchen können durch eine Anzahl von Verfahren aktiviert werden, einschließlich, ohne aber darauf begrenzt zu sein, der Anwendung von Wärme, der Anwendung von Druck oder beidem. Wenn die Kügelchen in einem trockenen, freifließenden Zustand sind, können der Kern und die Beschichtung als nichthomogen angesehen werden, in dem Sinne, daß der Kern und die Beschichtung bei Raumtemperatur (etwa 20–22°C) nicht miteinander vermischt sind. Jedoch schmelzen bei der Anwendung von Wärme und/oder Druck die Klebemittelkerne oder fließen kalt und werden so freigelegt und erzeugen eine gemischte Klebemittelbeschichtung. Ein Beispiel der gleichzeitigen Aktivierung durch Wärme und Druck ist das Hindurchführen eines mit Kügelchen beschichteten Substrats zwischen einem Paar erwärmter Preßwalzen oder dergleichen.

Herkömmliche Haftklebemittel aus Zubereitungen mit 100% Feststoffen werden in Trommeln, Kübeln oder Kartons verpackt. Wegen der an sich klebrigen Natur der Klebemittel müssen Trenneinlagen oder spezielle Entleerer verwendet werden, um das Klebemittel aus

seiner Verpackung zu entfernen. Gemäß der Erfindung verwendbare Klebemittelkügelchen fungieren nach der Aktivierung als herkömmliches Haftklebemittel, aber sind vor der Aktivierung wegen der freifließenden Natur der Kügelchen frei von diesen Verpackungsunfähigkeiten.

Die Kügelchen können durch beliebige Mittel unter Verwendung von elektrostatischen Ladungen (wie triboelektrische Ladungen), magnetischen Stoffen oder einer Kombination davon aufgebracht werden. Elektrostatische Ladungen können auf das Kügelchen durch Leitung, Coronabehandlung, Beladung durch photoelektrische Leitung und dergleichen aufgebracht werden. Triboelektrische Ladungen sind als Ladungen definiert, die durch Reibung auf die Oberfläche des Kügelchens vermittelt werden. Dies kann durch ein mechanisches Verfahren, wie Schleudern in einer Trommel, Bürsten, Lufttransport oder dergleichen, erreicht werden. Eines der einzigartigen Merkmale der beschriebenen elektrostatisch aufladbaren Kügelchen ist ihre Fähigkeit, entweder eine positive oder eine negative Ladung aufzunehmen. Dies wird durch das Verfahren der Aufladung und die elektronenabgebende oder elektronenaufnehmende Fähigkeit des Schalenpolymers oder -copolymers erreicht. Diese Fähigkeit erlaubt, daß die breitestmöglichen Beschichtungsverfahren verwendet werden, unabhängig von der erforderlichen Ladung. Die triboelektrische Reihe kann zu Rate gezogen werden, um zu bestimmen, welcher von zwei Stoffen negativ geladen wird und welcher positiv geladen wird, wenn die beiden aneinander gerieben werden. Die triboelektrischen Eigenschaften bestimmter Polymere in absteigender Reihenfolge der Elektronenabgabe von positiv (Donor) zu negativ (Akzeptor) sind wie folgt: Nylon 6,6 (auch Wolle, Seide), Cellulose, Celluloseacetat, Polymethylmethacrylat, Polyacrylnitril, Polyvinylchlorid, Polybisphenolcarbonat, Polychlorether, Polyvinylidenchlorid, Poly-2,6-dimethylpolyphenylenoxid, Polystyrol, Polyethylen, Polypropen und Polytetrafluorethylen. Die Rolle, die die triboelektrische Reihe spielt, ist die, daß sie die Vorhersage der Polarität und der Menge der erreichbaren Ladung erlaubt.

Die in der Erfindung verwendbaren Kügelchen können durch eine Anzahl elektrostatischer Verfahren, wie z.B. elektrostatischographische Verfahren (elektrographische, elektrophotographische, Kombinationen davon usw.), auf ein Substrat aufgebracht werden.

Eine elektrostatische Ladung entgegengesetzt der auf die Kügelchen aufgebrachten kann auf das Substrat und auch auf das Übertragungsmedium, wenn verwendet, durch eine Anzahl von Verfahren, einschließlich, ohne aber darauf begrenzt zu sein, der folgenden: Bürsten, Leitung, Coronabehandlung und photoelektrische Leitung, aufgebracht werden.

Ein abstoßendes elektrisches Feld kann erzeugt werden, das die Positionierung der geladenen Kügelchen auf dem Übertragungsmedium, wenn verwendet, und auch auf dem Substrat unterstützen kann. Das abstoßende elektrische Feld kann (die abstoßenden elektrischen Felder können) durch eine Anzahl von Verfahren einschließlich, ohne aber darauf begrenzt zu sein, der folgenden: Bürsten, Leitung, Coronabehandlung und photoelektrische

Leitung, erzeugt werden. Das abstoßende Feld ist von hinreichender Größe und so positioniert, daß ein darein gelegtes geladenes Kügelchen zu dem Übertragungsmedium, wenn verwendet, transportiert wird und/oder abhängig von dem Verfahren der Aufbringung zu dem Substrat transportiert wird.

Wenn die Haftklebemittelkügelchen elektrostatisch aufladbar sind, (kann) können (das) die Haftklebemittelkügelchen auf einem Substrat positioniert werden, indem (das) die Kügelchen mittels einer elektrostatischen Kraft an das Substrat angezogen und mit ihm in Berührung gebracht (wird) werden.

Die elektrostatische Kraft kann durch eine breite Vielfalt von Verfahren angewendet werden. Eingeschlossen sind hier mehrere spezielle Beispiele der Verwendung elektrostatischer Kräfte zur Aufbringung von Kügelchen auf ein Substrat. Diese Erfindung ist jedoch nicht auf diese speziellen Beispiele begrenzt.

Als ein Beispiel kann eine elektrostatische Ladung auf das Substrat aufgebracht werden, die einer elektrostatischen Ladung, die auf den Haftklebemittelkügelchen erzeugt ist, entgegengesetzt ist. Die geladenen Haftklebemittelkügelchen werden nahe an das geladene Substrat herangebracht, so daß die Kügelchen von dem Substrat angezogen werden und es berühren und aufgrund der elektrostatischen Anziehung eine klebfreie Beschichtung auf dem Substrat erzeugen. In einer anderen Ausführungsform kann ein das Substrat umfassendes elektrisches Feld erzeugt und eine elektrostatische Ladung auf die Haftklebemittelkügelchen aufgebracht werden. Das elektrische Feld, das in diesem Beispiel für die geladenen Haftklebemittelkügelchen abstoßend ist, ist von hinreichender Stärke und ist so positioniert, daß es imstande ist, die in es hineingelegten geladenen Kügelchen auf dem Substrat zu positionieren. Die geladenen Haftklebemittelkügelchen werden in das Feld gebracht, so daß die Haftklebemittelkügelchen das Substrat berühren und eine klebfreie Beschichtung auf dem Substrat erzeugen. Kombinationen von zwei oder mehreren Verfahren können ebenfalls verwendet werden.

Wenn jedes der Haftklebemittelkügelchen magnetisch ansprechend ist, können die Kügelchen mittels einer oder mehrerer magnetischer Kräfte an das Substrat angezogen und mit ihm in Berührung gebracht werden, wodurch die Haftklebemittelkügelchen auf dem Substrat positioniert werden, wobei eine klebfreie Beschichtung aus Haftklebemittelkügelchen darauf erzeugt wird.

Die in der Erfindung verwendeten magnetisch ansprechenden Kügelchen können durch ein magnetisches Verfahren, wie z.B. ein magnetographisches Verfahren, auf ein Substrat aufgebracht werden. Ein magnetisches Feld kann, abhängig von der Natur der Kügelchen und der Natur der gewünschten Aufbringung, um das Übertragungsmedium, wenn verwendet, herum und/oder um das Substrat herum erzeugt werden. Das magnetische Feld kann zum Beispiel durch ein permanentmagnetisches und/oder durch ein elektrisch induziertes magnetisches Feld erzeugt werden.

Eingeschlossen sind hier mehrere spezielle Beispiele der Verwendung von magnetischen Kräften zur Aufbringung von Kügelchen auf ein Substrat. Die Erfindung ist jedoch nicht auf diese speziellen Beispiele begrenzt.

Als ein Beispiel kann, wenn die magnetisch ansprechenden Haftklebemittelkügelchen (ein) permanentmagnetische(s) Teilchen umfassen, die magnetische Anziehungskraft durch ein magnetisch ansprechendes Material in dem Substrat (d.h., das Substrat kann ein magnetisch ansprechendes Material umfassen) bereitgestellt werden, oder ein magnetisch ansprechendes Material kann auf einer den Haftklebemittelkügelchen gegenüberliegenden Seite des Substrats positioniert werden. Die Haftklebemittelkügelchen werden nahe an das Substrat herangebracht, wodurch der magnetischen Kraft erlaubt wird, die Haftklebemittelkügelchen auf dem Substrat zu positionieren, wobei eine klebfreie Beschichtung darauf erzeugt wird. Als ein anderes Beispiel kann, wenn die magnetisch ansprechenden Haftklebemittelkügelchen keine permanentmagnetischen Teilchen umfassen, eine magnetische Anziehungskraft durch ein das Substrat umgebendes magnetisches Feld bereitgestellt werden. Die Haftklebemittelkügelchen innerhalb des magnetischen Felds werden dadurch auf dem Substrat positioniert, wobei eine klebfreie Beschichtung darauf erzeugt wird. Kombinationen der Verfahren können ebenfalls verwendet werden.

Ungeachtet des Verfahrens der Aufbringung können die Kügelchen durch eine Anzahl von Verfahren aktiviert werden, einschließlich, ohne aber darauf begrenzt zu sein, der Anwendung von Wärme, Druck oder sowohl Wärme als auch Druck, wobei eine Beschichtung aus PSA auf dem Substrat geschaffen wird.

Wenn ein Übertragungsmedium verwendet wird, können die Klebemittelkügelchen vor der Übertragung auf ein zweites Substrat, nach der Übertragung auf ein zweites Substrat oder gleichzeitig mit der Übertragung auf ein zweites Substrat aktiviert werden. So können in einer Situation die Haftklebemittelkügelchen auf dem Übertragungsmedium aktiviert werden, wobei eine Beschichtung aus Haftklebemittel auf dem Übertragungsmedium geschaffen wird. Das Haftklebemittel wird dann auf ein zweites Substrat übertragen, wobei eine Beschichtung aus Haftklebemittel auf dem zweiten Substrat geschaffen wird. In einer anderen Situation können die Haftklebemittelkügelchen durch ein Mittel, ausgewählt aus magnetischen Mitteln, elektrostatischen Mitteln und sowohl magnetischen Mitteln als auch elektrostatischen Mitteln, auf ein zweites Substrat übertragen werden und gleichzeitig aktiviert werden, somit die Kerne der Haftklebemittelkügelchen freigelegt werden, wobei eine Beschichtung des Haftklebemittels auf dem zweiten Substrat erzeugt wird. In noch einer anderen Situation können die Haftklebemittelkügelchen durch ein Mittel, ausgewählt aus magnetischen Mitteln, elektrostatischen Mitteln und sowohl magnetischen Mitteln als auch elektrostatischen Mitteln, auf ein zweites Substrat übertragen werden, worauf die Kügelchen anschließend aktiviert werden, wodurch die Haftklebemittelkügelchen freigelegt werden, wobei eine Beschichtung aus Haftklebemittel auf dem zweiten Substrat erzeugt wird.

Dies kann nach einer Vielzahl von Verfahren gemacht werden. Zum Beispiel kann ein für die Kügelchen abstoßendes elektrisches Feld erzeugt werden, derart, daß es das Übertragungsmedium umgibt. Das elektrische Feld wird positioniert und ist von hinreichender Stärke, um die geladenen, im elektrischen Feld gelegenen Kügelchen auf dem Übertragungsmedium zu positionieren. Gegebenenfalls kann eine Ladung, entgegengesetzt zu der auf den Kügelchen, auf das Übertragungsmedium gelegt werden. In einer anderen Ausführungsform kann das Übertragungsmedium aufgeladen und in das vorstehend erwähnte elektrische Feld gelegt werden. Die Kügelchen werden dann nahe an das Übertragungsmedium und/oder die optionale Ladung auf dem Übertragungsmedium und/oder in die das Übertragungsmedium umgebenden optionalen Felder gebracht, um die Kügelchen auf das Übertragungsmedium zu übertragen, wobei eine klebfreie Beschichtung darauf erzeugt wird. Die Kügelchen können anschließend auf dem Übertragungsmedium aktiviert werden.

Als ein anderes Beispiel kann ein zweites Substrat, das gegebenenfalls mit einer elektrostatischen Ladung entgegengesetzt zu der auf den Kügelchen geladen ist, in Berührung mit nichtaktivierten Kügelchen auf dem Übertragungsmedium gebracht werden, und es kann gleichzeitig Aktivierung der Kügelchen erfolgen (zum Beispiel durch die Anwendung von Wärme, Druck oder sowohl Wärme als auch Druck), so daß der Haftklebemittelkern freigelegt wird und eine Beschichtung aus einem Haftklebemittel auf dem zweiten Substrat erzeugt wird.

Als ein anderes Beispiel kann ein zweites Substrat, das gegebenenfalls mit einer elektrostatischen Ladung entgegengesetzt zu der auf den Kügelchen geladen ist, nahe an die Kügelchen auf dem Übertragungsmedium herangebracht werden. Man kann dann erlauben oder bewirken, daß die Kügelchen das zweite Substrat berühren und nach verschiedenen Verfahren, abhängig von der Kraft, die die Kügelchen auf dem Übertragungsmedium hält, eine klebfreie Beschichtung auf dem zweiten Substrat erzeugen. Dies kann eines oder mehrere der Folgenden beinhalten: Entfernen der optionalen Ladung von dem Übertragungsmedium; Entfernen des abstoßenden elektrischen Feldes, das die Kügelchen in Berührung mit dem Übertragungsmedium hält; Anwenden einer die Kügelchen abstoßenden elektrischen Kraft auf einer den Kügelchen gegenüberliegenden Seite des Übertragungsmediums; Bereitstellen des zweiten Substrats mit einer elektrostatischen Ladung, die größer ist als die, die gegebenenfalls auf das Übertragungsmedium angewendet worden ist. Die Kügelchen können anschließend nach der Übertragung auf das zweite Substrat aktiviert werden, so daß der Haftklebemittelkern freigelegt wird und eine Beschichtung aus einem Haftklebemittel auf dem zweiten Substrat erzeugt wird.

In einer Situation kann man, wenn magnetische Stoffe am Festhalten der Kügelchen auf dem Substrat beteiligt sind, ein zweites Substrat, das gegebenenfalls von einem magnetischen Feld darum herum umgeben ist, in Berührung mit den Kügelchen auf dem Übertragungsmedium bringen, gleichzeitig die Kügelchen aktivieren, so daß der



Haftklebemittelkern freigelegt und eine Schicht eines Haftklebemittels auf dem zweiten Substrat geschaffen wird.

In einer anderen Situation kann man, wenn magnetische Stoffe beteiligt sind, ein zweites Substrat, das gegebenenfalls von einem magnetischen Feld darum herum umgeben ist, das eine größere Größe hat als das um das Übertragungsmedium herum, dicht an die Kügelchen auf dem Übertragungsmedium heranbringen, so daß die Kügelchen aufgrund der stärkeren magnetischen Kräfte das zweite Substrat berühren. Dies ergibt eine klebfreie Beschichtung aus den Kügelchen auf dem zweiten Substrat. Diesem kann der anschließende Schritt der Aktivierung der Kügelchen folgen, so daß der Haftklebemittelkern freigelegt und eine Beschichtung aus einem Haftklebemittel auf dem zweiten Substrat geschaffen wird.

Beispiele von Übertragungsmedien für elektrostatische Verfahren sind, ohne aber darauf begrenzt zu sein, diejenigen Materialien, die eine elektrische Ladung induzieren und die Ladung für eine Einsatzdauer halten (Isolatoren). Beispiele dafür sind, ohne aber darauf begrenzt zu sein, diejenigen Materialien, die aus Thermoplasten, Holz, Papier, imprägniertem Stoff, wie epoxysiliconisierter Stoff, gummierter Stoff usw., ausgewählt sind. Zu verwendbaren Übertragungsmedien für magnetische Verfahren gehören, ohne aber darauf begrenzt zu sein, diejenigen, die den Durchtritt eines magnetischen Feldes erlauben, oder diejenigen, die selbst magnetisiert werden können. Das Übertragungsmedium kann die Form einer dünnen Metallfolie, Trommel, Walze, metallisierten Folie, eines Stoffes, metallisierten Stoffes usw. annehmen.

Kombinationen von elektrostatischen und magnetischen Stoffen können ebenfalls gemäß der Erfindung verwendet werden. Hierin sind mehrere spezielle Beispiele eingeschlossen. Die Erfindung ist jedoch nicht auf diese speziellen Beispiele begrenzt. Ein derartiges Verfahren kann zum Beispiel die Bereitstellung (eines) von Haftklebemittelkügelchen(s) beinhalten, wobei die Kügelchen elektrostatisch aufladbar, magnetisch ansprechend oder eine Kombination davon sind. Eine elektrostatische Ladung kann gegebenenfalls auf den Kügelchen erzeugt werden. Mindestens eines der Folgenden kann erzeugt werden: eine elektrostatische Ladung auf einem Übertragungsmedium entgegengesetzt zu der Ladung auf den Kügelchen; ein das Übertragungsmedium umgebendes, für die Kügelchen abstoßendes elektrisches Feld, wobei das elektrische Feld imstande ist, die Kügelchen, die innerhalb des elektrischen Feldes liegen, auf dem Übertragungsmedium zu positionieren; ein das Übertragungsmedium umgebendes magnetisches Feld. Dieser vorangehende Schritt ist optional, wenn die Kügelchen permanentmagnetische Teilchen enthalten und wenn das Übertragungsmedium magnetisch ansprechend ist oder wenn die Kügelchen permanentmagnetische Teilchen enthalten, das Übertragungsmedium nicht magnetisch ansprechend ist und ein magnetisch ansprechendes Material auf einer Seite des nicht magnetisch ansprechenden Übertragungsmediums den Kügelchen gegenüberliegend positioniert ist.

Die Kügelchen werden nahe an das Übertragungsmedium und/oder an die optionale Ladung auf dem Übertragungsmedium und/oder in das das Übertragungsmedium umgebende optionale Feld (die optionalen Felder) gebracht, so daß die Kügelchen das Übertragungsmedium berühren und eine klebfreie Beschichtung auf dem Übertragungsmedium erzeugen. Die Kügelchen können aktiviert werden, so daß der Haftklebemittelkern freigelegt wird und eine Beschichtung aus einem Haftklebemittel auf dem Übertragungsmedium geschaffen wird. Das Haftklebemittel kann dann auf ein zweites Substrat übertragen werden, wobei eine Beschichtung aus Haftklebemittel auf dem zweiten Substrat geschaffen wird.

In einer anderen Ausführungsform kann man ein zweites Substrat, das gegebenenfalls mit einer elektrostatischen Ladung entgegengesetzt zu der auf den Kügelchen geladen ist, und/oder das gegebenenfalls von einem magnetischen Feld darum herum umgeben ist, in Berührung mit den Kügelchen auf dem Übertragungsmedium bringen, gleichzeitig die Kügelchen aktivieren, so daß der Haftklebemittelkern freigelegt und eine Beschichtung aus einem Haftklebemittel auf dem zweiten Substrat geschaffen wird.

In einer anderen Ausführungsform kann man die Kügelchen von dem Übertragungsmedium auf ein zweites Substrat übertragen und dann anschließend die Kügelchen aktivieren. Eines oder mehrere der folgenden Übertragungsverfahren kann verwendet werden. Man kann ein zweites Substrat, das gegebenenfalls mit einer elektrostatischen Ladung entgegengesetzt zu der auf den Kügelchen geladen ist, wobei die optionale Ladung auf dem Substrat gegebenenfalls größer ist als die Ladung, die gegebenenfalls auf das Übertragungsmedium aufgebracht ist, nahe an die Kügelchen auf dem Übertragungsmedium heranbringen. Man kann ein zweites Substrat, das gegebenenfalls von einem magnetischen Feld darum herum umgeben ist, das stärker ist als das um das Übertragungsmedium, nahe an (das) die Kügelchen auf dem Übertragungsmedium bringen. Man bewirkt oder läßt zu, daß die Kügelchen das Substrat berühren und auf dem Substrat eine klebfreie Beschichtung erzeugen durch eines oder mehrere der Folgenden: durch eine optionale elektrostatische Ladung auf dem zweiten Substrat; durch ein das zweite Substrat umgebendes optionales magnetisches Feld; durch Entfernen der optionalen Ladung von dem Übertragungsmedium; durch Entfernen des abstoßenden elektrischen Feldes, das die Kügelchen an dem Übertragungsmedium festhält; durch Anwendung einer für die Kügelchen abstoßenden elektrischen Kraft auf einer Seite des Übertragungsmediums, wobei das Übertragungsmedium den Kügelchen gegenüber liegt; durch Ausstatten des zweiten Substrats mit einer elektrostatischen Ladung, die größer ist als die, die gegebenenfalls auf das Übertragungsmedium aufgebracht ist. Anschließend an die Übertragung auf das zweite Substrat werden die Kügelchen aktiviert, wobei der Haftklebemittelkern freigelegt und eine Beschichtung aus einem Haftklebemittel auf dem Substrat geschaffen wird.

Das bei der Aktivierung der in der Erfindung verwendeten Kügelchen erzeugte PSA kann auf eine breite Vielfalt von Substraten aufgebracht werden. Beispiele von Substraten, auf die die in der Erfindung verwendeten Kügelchen oder das daraus hergestellte Klebemittel aufgebracht werden können, sind, ohne aber darauf begrenzt zu sein, diejenigen, die aus Papier, thermoplastischen Folien, Metall, Stoff, Holz, Glasfaser, Leder, Glas, porösen Membranen, Leiterplatten ausgewählt sind.

Das folgende ist ein Beispiel eines speziellen Übertragungsverfahrens. Ein Übertragungsmedium wird durch Coronaentladung zu einer negativen Polarität aufgeladen. Das Übertragungsmedium ist imstande, für eine Einsatzdauer die Ladung auf seiner Oberfläche zurückzuhalten. Anschließend werden positiv geladene Haftklebemittelkügelchen quer über die Oberfläche des Übertragungsmediums gebürstet und werden an die negativ geladenen Gebiete angezogen. Je größer die Menge an negativer Ladung in jedem Gebiet des Übertragungsmediums ist, um so größer ist die Menge an Haftklebemittelkügelchen, die daran angezogen werden. Das Substrat wird nahe an das Übertragungsmedium herangebracht. Eine negative Ladung, die größer ist als die auf dem Übertragungsmedium, wird auf die Oberfläche des Substrats gelegt, wobei die positiven Klebemittelkügelchen von dem Übertragungsmedium auf das Substrat gezogen werden. Das Substrat wird dann zu einer erwärmten Preßwalze getragen, die die Haftklebemittelkügelchen berührt und sie auf der Substratoberfläche aktiviert, so wird eine klebrige Klebemitteloberfläche erzeugt. Überschüssige Kügelchen werden abgesaugt oder fortgeblasen.

Das Substrat kann gegebenenfalls vor der Beschichtung mit den nichtaktivierten Kügelchen der Erfindung oder anschließend an die Beschichtung mit den nichtaktivierten Kügelchen mit einem Grundiermaterial beschichtet werden. Die Kügelchen können an dem Substrat gleichzeitig mit der Positionierung auf dem Substrat oder anschließend an die Positionierung auf dem Substrat gesichert werden. Die Kügelchen, die auf dem Substrat gesichert sind, können dann zu einem späteren Zeitpunkt vor der Verwendung aktiviert werden. Grundiermaterialien sind diejenigen, die definitionsgemäß die Fähigkeit haben, die PSA-Kügelchen für einen hinreichenden Zeitraum in Position zu halten, um eine Nachaktivierung zu erlauben. Beispiele dafür sind, ohne aber darauf begrenzt zu sein, diejenigen, die aus Tinten, Schelllacken, Lacken, Klebemitteln, (Co)polymeren mit niedriger Schmelztemperatur, Polyolefinen und Wachsen, wie Paraffin und Bienenwachs, ausgewählt sind.

Ein anderes Verfahren der Aufbringung von PSA-Kügelchen auf ein Substrat beinhaltet die Verwendung von (einem) Positionierungsteilchen. Das Positionierungsteilchen ist ein Teilchen, das sowohl magnetisch ansprechend als auch elektrostatisch aufladbar ist. Vorzugsweise umfaßt das Positionierungsteilchen ein magnetisch ansprechendes Teilchen mit einer elektrostatisch aufladbaren Beschichtung. In einer anderen Ausführungsform umfaßt das Positionierungsteilchen ein magnetisch ansprechendes Material, das außerdem elektrostatisch

aufladbar ist. Das Positionierungsteilchen kann als Templat oder Positionierungshilfe zur Positionierung von Haftklebemittelkugeln auf einem Substrat verwendet werden. Die gleichen elektrostatisch aufladbaren Materialien, die die Schale der PSA-Kugeln erzeugen können, können auch verwendet werden, um magnetisch ansprechende Teilchen zu beschichten, wobei eine Art von Positionierungsteilchen erzeugt wird. Die gleichen magnetisch ansprechenden Materialien, die in die PSA-Kugeln eingeschlossen werden können, können auch zur Erzeugung der Positionierungsteilchen verwendet werden. Der Durchmesser des Positionierungsteilchens kann entsprechend der Verwendung variieren.

Das Verfahren der Aufbringung umfaßt das Bereitstellen eines ersten Substrats und (eines) von Positionierungsteilchen(s). Die Positionierungsteilchen werden auf einem ersten Substrat positioniert, mit einem Mittel, ausgewählt aus elektrostatischer Kraft (elektrostatischen Kräften), magnetischer Kraft (magnetischen Kräften), sowohl elektrostatischen als auch magnetischen Kräften, wobei eine Beschichtung aus den Positionierungsteilchen auf einem ersten Substrat erzeugt wird. (Ein) Haftklebemittelkugeln (wird) werden bereitgestellt, (das) die elektrostatisch aufladbar, magnetisch ansprechend oder beides (ist) sind. Die Klebemittelkugeln werden dann auf dem mit Positionierungsteilchen beschichteten Substrat positioniert, indem die Positionierungsteilchen und die Haftklebemittelkugeln durch ein Mittel, ausgewählt aus magnetischer Kraft (magnetischen Kräften), elektrostatischer Kraft (elektrostatischen Kräften), sowohl magnetischer Kraft (magnetischen Kräften) als auch elektrostatischer Kraft (elektrostatischen Kräften), angezogen und in Berührung gebracht werden, indem (das) die Kugeln nahe an die Teilchen auf dem Substrat herangebracht (wird) werden. Die Kugeln können auf dem Substrat aktiviert werden. In einer anderen Ausführungsform können die Kugeln durch passende magnetische und/oder elektrostatische Kräfte, die die Positionierungsteilchen selbst nicht entfernen, entfernt und auf einem zweiten Substrat positioniert werden.

Gemäß einem speziellen Positionierungsverfahren brauchen die Haftklebemittelkugeln selbst nicht magnetisch ansprechend zu sein, solange wie das Schalenmaterial elektrostatisch aufladbar ist. Die Teilchen können auf dem Substrat mittels einer magnetischen Kraft (magnetischen Kräften) positioniert werden. Als ein Beispiel kann, wenn das Positionierungsteilchen ein permanentmagnetisches Teilchen umfaßt, die magnetische Anziehungskraft durch ein magnetisch ansprechendes Material in dem Substrat oder auf einer Seite des Substrats, den Positionierungsteilchen gegenüberliegend, bereitgestellt werden. Die Positionierungsteilchen werden nahe an die Kugeln auf dem Substrat herangebracht, wodurch der magnetischen Kraft (den magnetischen Kräften) erlaubt wird, die Positionierungsteilchen auf dem Substrat zu positionieren, wobei eine klebfreie Beschichtung darauf erzeugt wird. Als ein anderes Beispiel kann, wenn das Positionierungsteilchen kein permanentmagnetisches Teilchen umfaßt, eine magnetische Anziehungskraft durch ein das

Substrat umgebendes magnetisches Feld bereitgestellt werden. Die Positionierungsteilchen innerhalb des magnetischen Feldes werden dadurch auf dem Substrat positioniert, wobei eine klebfreie Beschichtung darauf erzeugt wird. Kombinationen von Verfahren können ebenfalls verwendet werden. Die magnetische Kraft, wie ein magnetisches Feld, kann verwendet werden, um das Beschichtungsmuster zu steuern. Die Positionierungsteilchen können nahe an oder in das das Substrat umgebende magnetische Feld gelegt werden, wobei sie das Substrat in dem gewünschten Muster, errichtet aufgrund des magnetischen Feldes, berühren. Das elektrostatisch aufladbare Schalenmaterial auf dem PSA-Kügelchen kann mit einer elektrostatisch aufladbaren Beschichtung auf dem Positionierungsteilchen identisch sein. Vorzugsweise hat das Positionierungsteilchen eine elektronenabgebende Beschichtung und hat das Haftklebemittelkügelchen ein elektronenaufnehmendes Schalenmaterial. In einer anderen Ausführungsform hat das Positionierungsteilchen vorzugsweise eine elektronenaufnehmende Beschichtung und hat das Haftklebemittelkügelchen eine elektronenabgebende Schale. Dies kann erreicht werden, indem ein unterschiedlich elektrostatisch aufladbares Material für die PSA-Kügelchen und für die Positionierungsteilchen ausgewählt wird. Eine Ladung kann auf dem elektrostatisch aufladbaren PSA-Kügelchen, auf den Positionierungsteilchen oder beiden erzeugt werden. Die nachfolgende elektrostatische Anziehungskraft zwischen den PSA-Kügelchen und den Positionierungsteilchen führt zu der Positionierung der Haftklebemittelkügelchen auf dem mit Teilchen beschichteten Substrat.

Entsprechend diesem speziellen Beispiel wird das elektrostatisch aufladbare Schalenmaterial (des) der Haftklebemittelkügelchen(s) von der elektrostatisch aufladbaren Beschichtung des Positionierungsteilchens, das durch magnetische Kräfte auf dem Substrat gesichert ist, angezogen und berührt sie. Das elektrostatisch aufladbare Schalenmaterial der Klebemittelkügelchen berührt so die elektrostatisch aufladbare Beschichtung der Positionierungsteilchen, was eine Beschichtung (des) der Klebemittelkügelchen(s) auf dem Substrat ergibt. Die Kügelchen können danach auf dem Substrat aktiviert werden, wobei eine Beschichtung aus PSA auf dem Substrat erzeugt wird. In einer anderen Ausführungsform können die Kügelchen durch elektrostatische Kräfte entfernt werden. Zum Beispiel kann ein zweites Substrat, auf dem eine größere elektrostatische Ladung erzeugt worden ist, die auf die Kügelchen, aber nicht die Positionierungsteilchen anziehend ist, nahe genug an das mit Kügelchen und Positionierungsteilchen beschichtete erste Substrat herangebracht werden, um die PSA-Kügelchen anzuziehen und sie durch elektrostatische Kräfte zu entfernen. Die Kügelchen können dann anschließend auf dem zweiten Substrat aktiviert werden.

Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Klebemittelkügelchen und die beschichteten Substrate und die Verfahren zur Bereitstellung von mit Haftklebemittelkügelchen beschichteten Substraten der Erfindung können durch die folgenden Punkte beschrieben werden:

1. Ein Klebemittelkugelchen, umfassend einen Haftklebemittelkern und eine klebfreie Schale darum herum, wobei das Kugelchen imstande ist, durch magnetische Mittel auf ein Substrat aufgebracht zu werden.

2. Das Klebemittelkugelchen des Punkts 1, wobei der Klebemittelkern ein magnetisch ansprechendes Material umfaßt, wobei die klebfreie Schale ein magnetisch ansprechendes Material umfaßt oder wobei sowohl der Klebemittelkern als auch die klebfreie Schale ein magnetisch ansprechendes Material umfassen.

3. Das Klebemittelkugelchen des Punkts 2, wobei die klebfreie Schale weiterhin ein elektrostatisch aufladbares Material umfaßt.

4. Ein Klebemittelkugelchen, umfassend einen Haftklebemittelkern und eine klebfreie Schale darum herum, wobei die Schale ein magnetisch ansprechendes Material umfaßt.

5. Das Klebemittelkugelchen des Punkts 1, wobei die Schale eine diskontinuierliche Schale umfaßt.

6. Das Klebemittelkugelchen des Punkts 1, wobei die Schale eine kontinuierliche Schale umfaßt.

7. Das Klebemittelkugelchen des Punkts 1, wobei das Kugelchen einen Haftklebemittelkern und eine klebfreie diskontinuierliche Schale, umfassend magnetisch ansprechendes, um den Kern herum angeordnetes Material, umfaßt.

8. Das Klebemittelkugelchen des Punkts 1, wobei das Kugelchen einen Haftklebemittelkern und eine klebfreie kontinuierliche Schale, umfassend magnetisch ansprechendes, um den Kern herum angeordnetes Material, umfaßt.

9. Ein beschichtetes Substrat, umfassend ein Substrat mit einer darauf aufgetragenen Schicht aus Haftklebemittel, wobei das Haftklebemittel aus (dem) den Kugelchen des Punkts 1 erzeugt ist.

10. Ein beschichtetes Substrat, umfassend ein Substrat mit einer Schicht der darauf gesicherten Klebemittelkugelchen des Punkts 1.

11. Ein Verfahren zur Bereitstellung eines mit Haftklebemittelkugeln beschichteten Substrats, umfassend die Schritte:

(a) Bereitstellen eines ersten Substrats und (eines) von Haftklebemittelkugeln(s), wobei jedes der Kugeln einen Haftklebemittelkern und eine klebfreie Schale darum herum umfaßt, wobei (das) die Haftklebemittelkugeln elektrostatisch aufladbar, magnetisch ansprechend oder beides (ist) sind.

(b) Positionieren (des) der Kugeln(s) auf dem ersten Substrat durch ein Mittel, ausgewählt aus elektrostatischer Kraft (elektrostatischen Kräften), magnetischer Kraft (magnetischen Kräften), sowohl elektrostatischer Kraft (elektrostatischen Kräften) als auch magnetischer Kraft (magnetischen Kräften), wobei eine klebfreie Beschichtung aus (dem) den Kugeln auf dem ersten Substrat erzeugt wird.

12. Das Verfahren des Punkts 11, das weiterhin den Schritt (c) der Aktivierung (des) der Kugeln(s) auf dem ersten Substrat umfaßt, wobei der Haftklebemittelkern freigelegt und eine Beschichtung aus dem Haftklebemittel auf dem ersten Substrat geschaffen wird.

13. Das mit Haftklebemittel beschichtete Substrat, hergestellt gemäß dem Verfahren des Punkts 12.

14. Das Verfahren des Punkts 12, wobei die Haftklebemittelbeschichtung aus diskontinuierlichen Beschichtungen und kontinuierlichen Beschichtungen ausgewählt ist.

15. Das Verfahren des Punkts 14, wobei die Haftklebemittelbeschichtung eine diskontinuierliche Musterbeschichtung ist.

16. Das Verfahren des Punkts 11, das weiterhin einen Schritt (c) der Sicherung (des) der Haftklebemittelkugeln(s) auf dem ersten Substrat umfaßt, wobei der Sicherungsschritt gleichzeitig mit oder anschließend an den Positionierungsschritt (b) erfolgen kann.

17. Das Verfahren des Punkts 12, das weiterhin einen Schritt der Sicherung (des) der Haftklebemittelkugeln(s) auf dem ersten Substrat umfaßt, wobei der Sicherungsschritt gleichzeitig mit oder anschließend an den Positionierungsschritt (b) erfolgen kann, aber vor dem Aktivierungsschritt (c) erfolgen muß.

18. Das Verfahren des Punkts 11, wobei jedes der Haftklebemittelkugeln elektrostatisch aufladbar ist und wobei jedes der Kugeln mittels einer elektrostatischen

Kraft (elektrostatischer Kräfte) von dem ersten Substrat angezogen und mit ihm in Berührung gebracht wird, wodurch (das) die Haftklebemittelkugeln auf dem ersten Substrat positioniert (wird) werden, wobei darauf eine klebfreie Beschichtung aus (dem) den Haftklebemittelkugeln erzeugt wird.

19. Das Verfahren des Punkts 18, wobei jedes der Haftklebemittelkugeln elektrostatisch aufladbar ist und wobei jedes der Haftklebemittelkugeln auf dem ersten Substrat positioniert wird, indem die Kugeln an das erste Substrat angezogen und mit ihm in Berührung gebracht werden mittels einer elektrostatischen Kraft (elektrostatischer Kräfte), die durch ein Verfahren erzeugt wird (werden), ausgewählt aus:

(i) Erzeugen einer elektrostatischen Ladung auf dem ersten Substrat, die zu einer elektrostatischen Ladung, die auf (dem) den Haftklebemittelkugeln erzeugt ist, entgegengesetzt ist, und Heranbringen (des) der aufgeladenen Haftklebemittelkugeln(s) nahe an das aufgeladene erste Substrat, so daß (das) die Kugeln das erste Substrat (berührt) berühren und eine klebfreie Beschichtung auf dem ersten Substrat (erzeugt) erzeugen;

(ii) Erzeugen eines das erste Substrat umgebenden elektrischen Feldes und Aufbringen einer elektrostatischen Ladung auf (das) die Haftklebemittelkugeln, wobei das elektrische Feld abstoßend für das (die) geladene(n) Haftklebemittelkugeln ist und wobei das elektrische Feld so positioniert ist, daß es imstande ist, das (die) darin gelegene(n) geladene(n) Kugeln auf dem ersten Substrat zu positionieren und die geladenen Haftklebemittelkugeln in das Feld zu bringen, so daß (das) die Haftklebemittelkugeln das erste Substrat (berührt) berühren und eine klebfreie Beschichtung auf dem ersten Substrat (erzeugt) erzeugen; und

(iii) sowohl (i) als auch (ii).

20. Das Verfahren des Punkts 11, wobei jedes der Haftklebemittelkugeln magnetisch ansprechend ist und wobei jedes der Kugeln mittels einer magnetischen Kraft (magnetischer Kräfte) von dem ersten Substrat angezogen und mit ihm in Berührung gebracht wird, wodurch (das) die Haftklebemittelkugeln auf dem ersten Substrat positioniert (wird) werden, wobei eine klebfreie Beschichtung (des) der Haftklebemittelkugeln(s) darauf erzeugt wird.

21. Das Verfahren des Punkts 20, wobei Anziehung an das und Berührung (des) der Haftklebemittelkugeln(s) mit dem ersten Substrat mittels einer magnetischen Anziehungskraft (magnetischer Anziehungskräfte) erfolgt, wobei

(i) wenn das (die) magnetisch ansprechende(n) Haftklebemittelkugeln (ein) permanentmagnetische(s) Teilchen umfaßt (umfassen), die magnetische Anziehungskraft



durch ein magnetisch ansprechendes Material in dem ersten Substrat oder auf einer Seite des ersten Substrats, die (dem) den Haftklebemittelkugeln gegenüber liegt, bereitgestellt wird;

(ii) wenn das (die) magnetisch ansprechende(n) Haftklebemittelkugeln frei von (einem) permanentmagnetischen Teilchen ist (sind), die magnetische Anziehungskraft bereitgestellt wird durch ein das erste Substrat umgebendes magnetisches Feld und Einbringen der Haftklebemittelkugeln in das magnetische Feld, dadurch Positionieren (des) der Haftklebemittelkugeln(s) auf dem ersten Substrat, wobei eine klebfreie Beschichtung darauf erzeugt wird, und Heranbringen der Haftklebemittelkugeln nahe an das erste Substrat, dadurch Positionieren (des) der Haftklebemittelkugeln(s) auf dem ersten Substrat, wobei eine klebfreie Beschichtung darauf erzeugt wird, und;

(iii) sowohl (i) als auch (ii);

dadurch Positionieren (des) der Haftklebemittelkugeln(s) auf dem ersten Substrat, wobei eine klebfreie Beschichtung darauf erzeugt wird.

22. Verfahren des Punkts 11, wobei jedes der Haftklebemittelkugeln magnetisch ansprechend und elektrostatisch aufladbar ist und wobei jedes der Kugeln sowohl durch magnetische Kraft (Kräfte) als auch elektrostatische Kraft (Kräfte) an das erste Substrat angezogen und mit ihm in Berührung gebracht wird, wodurch (das) die Haftklebemittelkugeln auf dem ersten Substrat positioniert (wird) werden, wobei eine klebfreie Beschichtung aus (dem) den Haftklebemittelkugeln darauf erzeugt wird.

23. Das Verfahren des Punkts 11, das weiterhin einen Schritt umfaßt, ausgewählt aus:

(i) Aktivieren (des) der Haftklebemittelkugeln(s), wobei eine Beschichtung aus Haftklebemittel auf dem ersten Substrat geschaffen wird, und Übertragen des Haftklebemittels auf ein zweites Substrat, wobei eine Beschichtung aus Haftklebemittel auf dem zweiten Substrat geschaffen wird;

(ii) Übertragen (des) der Haftklebemittelkugeln(s) auf ein zweites Substrat durch ein Mittel, ausgewählt aus magnetischer Kraft (magnetischen Kräften), elektrostatischer Kraft (elektrostatischen Kräften) und sowohl magnetischer Kraft (magnetischen Kräften) als auch elektrostatischer Kraft (elektrostatischen Kräften), und gleichzeitig Freilegen des Kerns (des) der Haftklebemittelkugeln(s), wobei eine Beschichtung aus Haftklebemittel auf dem zweiten Substrat erzeugt wird; und

(iii) Übertragen (des) der Haftklebemittelkugeln(s) auf ein zweites Substrat durch ein Mittel, ausgewählt aus magnetischer Kraft (magnetischen Kräften), elektrostatischer Kraft (elektrostatischen Kräften) und sowohl magnetischer Kraft (magnetischen Kräften) als auch elektrostatischer Kraft (elektrostatischen Kräften), und

anschließend Freilegen des Kerns (des) der Haftklebemittelkugelchen(s), wobei eine Beschichtung aus Haftklebemittel auf dem zweiten Substrat erzeugt wird.

24. Das gemäß dem Verfahren des Punkts 23 hergestellte, mit Haftklebemittel beschichtete Substrat.

25. Ein Verfahren zur Bereitstellung eines mit Haftklebemittelkugelchen beschichteten Substrats, umfassend die Schritte:

(a) Bereitstellen eines ersten Substrats und (eines) von Positionierungsteilchen(s), wobei jedes Positionierungsteilchen sowohl elektrostatisch aufladbar als auch magnetisch ansprechend ist;

(b) Positionieren (des) der Positionierungsteilchen(s) auf einem ersten Substrat durch ein Mittel, ausgewählt aus elektrostatischer Kraft (elektrostatischen Kräften), magnetischer Kraft (magnetischen Kräften) und sowohl elektrostatischen Kräften als auch magnetischen Kräften, wobei eine Beschichtung aus den Positionierungsteilchen auf dem Substrat erzeugt wird;

(c) Bereitstellen (eines) von Haftklebemittelkugelchen(s), wobei jedes der Kugelchen einen Haftklebemittelkern und eine klebfreie Schale darum herum umfaßt, wobei (das) die Haftklebemittelkugelchen elektrostatisch aufladbar, magnetisch ansprechend oder beides (ist) sind; und

(d) Positionieren des Haftklebemittelkugelchens auf dem mit Positionierungsteilchen beschichteten Substrat durch Anziehung (des) der Positionierungsteilchen(s) und (des) der Haftklebemittelkugelchen(s) durch ein Mittel, ausgewählt aus magnetischer Kraft (magnetischen Kräften), elektrostatischer Kraft (elektrostatischen Kräften), sowohl magnetischer Kraft (magnetischen Kräften) als auch elektrostatischer Kraft (elektrostatischen Kräften).

#### Testverfahren

##### Fließfähigkeit der Kugelchen - Test der Trichterentleerungszeit

Sobald getrocknet, sind die in der Erfindung verwendeten Haftklebemittelkugelchen nicht-agglomerierend, im wesentlichen clusterfrei und freifließend. Diese Begriffe werden austauschbar verwendet und sind definiert in bezug auf eine Modifizierung der American Society of Testing and Materials (ASTM) D-1895-69 mit einer Trichterentleerungszeit von weniger als 1 Minute. Genauer gesagt wird ein statischer freier Trichter mit einem Volumen von etwa 100 Millilitern und einem Durchmesser des Entleerungsauslaufs von etwa 12,7 Millimetern (mm) verwendet. Der Entleerungsauslauf wird zeitweilig geschlossen, indem ein statischer freier Gegenstand, wie ein Drücker mit hölzerner Zunge, gegen dessen distales

Ende gehalten wird, und annähernd 20 Gramm (g) der Klebemittelkugeln werden locker in den Trichter gegossen, so daß jegliches Zusammenpressen davon vermieden wird. Der flache Holzstreifen wird entfernt, und die abgelaufene Zeit, bevor das letzte Kugeln aus dem Trichter entleert ist, wird als Trichterentleerungszeit in Sekunden aufgezeichnet.

Dieses Testverfahren erkennt, daß kleine Cluster oder Klumpen von Kugeln im Umfang der Erfindung zulässig sind, solange, wie die Cluster oder Klumpen die Bewegung der Kugeln durch den Trichter nicht in einem Ausmaß behindern, daß die Trichterentleerungszeit 1 Minute überschreitet. Die Schalenbeschichtung macht die Kugeln nichtklebrig bei Berührung und trägt zu ihrer freifließenden Natur bei.

#### Ablösehaftung

Die Haftklebemittelkugeln der Bezugsbeispiele 2, 3, 5 und 11 wurden jeweils getrennt nach dem folgenden Verfahren auf Haftung getestet. Standardmäßiges, 20 Pfund (9,1 kg), geleimtes weißes Kopierpapier wurde unter Verwendung einer 2,5-Inch (6,35-cm)-Gummiwalze mit einer orangen Drucktinte (Sinclair and Valentine # 88318, St. Paul, Minnesota) zu einem Gewicht von  $5,37 \text{ g/m}^2$  beschichtet. Die Tinte erleichterte die Positionierung und Sichtbarmachung der anschließend aufgetragenen Kugeln, wobei die Kugeln während der Nachbehandlung auf dem Papier gehalten wurden. Während die Tinte noch leicht feucht war, wurde sie mit den vorher getrockneten, freifließenden Klebemittelkugeln bestäubt. Überschüssige Klebemittelkugeln wurden leicht von dem Papier abgeschüttelt, so daß eine Monoschichtbeschichtung aus Kugeln darauf geschaffen wurde (annähernd  $139 \text{ g/m}^2$ ). Das mit Klebemittelkugeln beschichtete Papier wurde luftgetrocknet und in vier gleich große Proben zerschnitten. Die Klebemittelbeschichtungen wurden dann mit einer 2-Kilogramm-Heizplattenanordnung von  $4'' \times 3''$  ( $20 \text{ cm} \times 7,6 \text{ cm}$ ) wärmeaktiviert, indem die beschichteten Papierproben unter einem konstanten Druck von  $25,8 \text{ g/cm}^2$  für verschiedene Zeiten („Verweilzeit“), wie sie in Tabelle 2 angegeben sind, einer Temperatur von  $149^\circ\text{C}$  ausgesetzt wurden.

Die Ablösehaftung der Haftklebemittelkugeln an Polyesterfolie wurde gemäß einer modifizierten Version der American Society of Testing and Materials (ASTM) P3330-78, Method C, bestimmt. Genauer gesagt wurde ein Streifen doppelseitiges Klebeband (Scotch™-Sorte Nr. 410, doppelseitig beschichtetes Papierband, im Handel erhältlich von 3M, St. Paul, Minnesota) auf die Stahlplatte eines 90 Degree Peel Jig (Einspannvorrichtung für  $90^\circ$ -Ablösung) (Chemsultants, Mentos, Ohio) aufgebracht. Die mit Klebemittel beschichteten Papierproben wurden mit der das Klebemittel tragenden Oberfläche des Papiers nach außen zeigend auf das doppelseitige Band aufgebracht. Eine Polyesterfolie von  $1,25 \text{ Inch}$  ( $3,2 \text{ cm}$ )  $\times$   $0,9 \text{ Mil}$  ( $0,2 \text{ mm}$ ) wurde mit zwei Durchgängen einer Walze auf die mit Klebemittel beschichtete Oberfläche des Papiers aufgebracht. Ein Ende der Polyesterfolie wurde in die obere Spannbacke des Hafttesters eingespannt und wurde unter einem Winkel von  $90^\circ$  relativ

zu der Stahlplatte und mit der in dem ASTM-Testverfahren festgelegten Geschwindigkeit (30,5 cm/min) gezogen. Der Wert der Ablöshaftung in Gramm pro Zentimeter der Breite (g/cm Breite) ist als der Mittelwert von zwei Proben angegeben.

#### Bestimmung der Ladung pro Flächeneinheit

Das folgende ist das Testverfahren, das verwendet wurde, um die Ladung auf der Oberfläche der in der Erfindung verwendeten freifließenden Haftklebemittelkügelchen zu bestimmen.

##### Verfahren:

1) Man stelle eine Testplatte her, indem eine 4,7 mm dicke Glasplatte von 102 x 102 mm verwendet wird, die mit einer Dicke von weniger als 0,005 mm eines Acrylatcopolymerklebemittels, wie es in der US-Patentschrift Re 24,906, übertragen an 3M Company, St. Paul, Minnesota, hierin durch Bezugnahme eingeschlossen, beschrieben ist (ein 95,5:4,5 Isooctylacrylat:Acrylsäure-Copolymer mit 1,5% Feststoffen in Heptan) beschichtet wird, deren Zweck es ist, die Positionierung der zu testenden Klebemittelkügelchen ohne deren Aktivierung zu erlauben. Die Glasplattenaufbauten wurden getestet, wobei die mittlere Dielektrizitätskonstante bei 100 Hz für die Verwendung in Berechnungen der Ladungsdichte bestimmt wurde. Dies wurde erreicht, indem die Vorschriften, festgelegt in ASTM D-150, betitelt A-C Loss Characteristics and Permittivity (Dielectric Constant) of Solid Electrical Insulating Materials (A-C-Verlust-Charakteristik und Permittivität (Dielektrizitätskonstante) von festen elektrisch isolierenden Materialien), hier durch Bezugnahme eingeschlossen, befolgt wurden, wobei untermaßige Bleifolienelektroden mit Messingtotlasten mit einem Meßgerät für Induktion, Kapazität, Widerstand von Hewlett Packard (San Diego, California), Modell # 4284A, verwendet wurden und die Dielektrizitätskonstante bei 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz und 1 MHz gemessen wurde.

2) Man maskiere eine quadratische Fläche von 2 cm x 2 cm in der Mitte der Platte auf der mit Klebemittel beschichteten Seite unter Verwendung eines TEFLON™-Templats (erhältlich von E.I. duPont de Nemours & Co.).

3) Man klassiere die Kügelchen nach der Größe unter Verwendung von Sieben mit Öffnungen von 425 und 500 Mikrometer und sammle die Kügelchen, die in dem 425-Mikrometer-Sieb zurückgeblieben sind. Dies ergibt eine Kügelchenverteilung von  $425 \mu\text{m} \leq X \leq 500 \mu\text{m}$  oder  $0,0165 \text{ Inch} \leq X \leq 0,0197 \text{ Inch}$ . Man lade 2 g der Kügelchen auf, indem die Kügelchen in eine Polystyrol-Petrischale von 100 x 15 mm mit einem nichtleitenden Faserplattendeckel gegeben werden und von Hand 30 Sekunden kräftig geschüttelt wird.

4) Man bringe auf die vormaskierte Fläche der Glasplatte schnell eine Monoschicht der geladenen Kügelchen auf. Man bringe ein TEFLON™-Trennblatt (erhältlich

von E.I. duPont de Nemours & Co.) auf und walze unter Verwendung einer 63,5-mm-Gummiwalze einmal, um die Kügelchen an die Klebemitteloberfläche zu kleben.

5) Unter Verwendung eines berührungsfreien elektrostatischen Miniaturvoltmeters von Monroe Electronics, Inc., Lyndonville, New York, Modell #244, und einer Sonde, Modell #1015B, lege man die Probe auf die Oberfläche einer Grundplatte und stelle auf einen Spalt von 1 mm zwischen der Oberfläche der Kügelchen und dem Sondenende ein.

6) Man bewege die Probe langsam unter der Sonde, bis die gesamte Oberfläche beprobt worden ist.

7) Man zeichne die Spannung alle 6 Sekunden auf.

8) Man berechne die mittlere Spannung über der Fläche von 2 x 2 cm.

9) Man zeichne die relative Luftfeuchtigkeit und die Temperatur während des Testens auf.

10) Man berechne die statische Aufladungsdichte und die statische Aufladung pro Kügelchen auf der Basis der mittleren statischen Volt und des mittleren Kügelchendurchmessers unter Verwendung der nachstehenden Formeln:

$$\text{Statische Ladungsdichte} = \sigma = \epsilon V / 4\pi d$$

$$\text{Statische Ladung/Kügelchen} = \sigma / \eta$$

$$\text{Teilchendichte/Flächeneinheit} = \eta = 1 \text{ cm}^2 / 4r^2$$

$\epsilon$  = Dielektrizitätskonstante der mit Klebemittel beschichteten Glasplatte

$d$  = Gesamtdicke der Platte mit darauf aufgetragenen Kügelchen in cm

$\epsilon V$  = aufgezeichnete mittlere statische Volt

$r$  = mittlerer Radius der Kügelchen in cm

1 statisches Volt = 300 Volt

1 statisches Coulomb =  $3 \times 10^{-9}$  Coulomb

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben, wobei der mittlere Durchmesser der PSA-Kügelchen 462,5  $\mu\text{m}$  betrug.

#### Statische Spannung gegen Zeit

Das folgende ist das Testverfahren, das verwendet wurde, um für die in der Erfindung verwendeten freifließenden Haftklebemittelkügelchen die statische Spannung gegen die Zeit zu bestimmen.

(1) Man lade 2 g der Kügelchen auf, indem die Kügelchen in eine Polystyrol-Petrischale von 100 x 15 mm mit einem nichtleitenden Faserplattendeckel gelegt werden, schüttele 30 Sekunden heftig von Hand.

(2) Man bringe eine Monoschicht der Kügelchen schnell auf eine Testplatte aus Edelstahl des ASTM-Standardmaßes 16.

(3) Unter Verwendung eines berührungsfreien elektrostatischen Miniaturvoltmeters von Monroe Electronics, Inc., Lyndonville, New York, Modell #244, und einer Sonde, Modell

#1015B, lege man die mit Kügelchen beschichtete Testplatte auf die Oberfläche einer Grundplatte und stelle auf einen Spalt von 1 mm zwischen der Oberfläche der Kügelchen und dem Sondenende ein.

(4) Man zeichne die Spannung alle 15 Sekunden auf. Die Testung wurde bei 23,9°C und 20% relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

### Beispiele

Die Erfindung wird unter Bezugnahme auf die folgenden nicht begrenzenden Beispiele vollständiger gewürdigt. Alle Teile, Prozentsätze, Verhältnisse usw. in den Beispielen und der übrigen Beschreibung beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders angegeben.

Die folgenden Abkürzungen und Handelsnamen werden hier verwendet.

#### Abkürzung

#### Material

AA	Acrylsäure
ACM	Acrylamid
CB <sub>4</sub>	Kohlenstofftetrabromid
IOA	Isooctylacrylat
IOTG	Isooctylthioglycolat
IPA	Isopropylalkohol
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Kaliumpersulfat
LiOH	Lithiumhydroxid
MAA	Methacrylsäure
MMA	Methylmethacrylat
NaHSO <sub>3</sub>	Natriumbisulfit
NaLS	Natriumlaurylsulfat
NH <sub>4</sub> OH	Ammoniumhydroxid
NVP	N-Vinyl-2-pyrrolidon
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PNVP	Poly(N-vinyl-2-pyrrolidon)
PS	Polystyrol
S	Styrol
SSS	Natriumstyrolsulfonat
THF	Tetrahydrofuran
VAZO™64*	2,2'-Azobis(isobutyronitril)
VOAc	Vinylacetat
ZnO	Zinkoxid
% R.H.	Prozent relative Luftfeuchtigkeit
Temp.	Temperatur

Ex.	Beispiel
Ref.Ex.	Bezugsbeispiel
Sec.	Sekunden

\* Im Handel unter diesem Handelsnamen von E.I. duPont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, erhältlich.

#### Herstellung der Haftklebemittelkerne „A“

Das Folgende beschreibt die Herstellung der auf Acrylsäureestern basierenden Haftklebemittelkerne „A“ unter Verwendung eines Polymerisationsverfahrens in wäßriger Suspension. Die Umsetzung wurde in einem mehrteiligen fünf-Liter-Kolben, ausgestattet mit einem Kühler, einem motorgetriebenen Edelstahlrührer mit einer Geschwindigkeitsregelung, einem Temperaturmeßstutzen, einem Einlaß für Stickstoffgas und Heizlampen mit einer Temperaturregelung durchgeführt. Eine Dispersion von 7,8 g ZnO und 1,56 g PNVP in 1820 g deionisiertem Wasser wurde in den Kolben gegeben, die Temperatur wurde bei 58°C gehalten und das Rührwerk (Rührer) wurde auf 375 Umdrehungen pro Minute (U/min) eingestellt. Ein entgastes Monomerenvorgemisch, umfassend 5,2 g MMA, 260 g VOAc, 64,5 g MAA, 1232,4 g IOA, 0,8324 g IOTG und 7,8 g VAZO<sup>TM</sup>64 2,2'-Azobis(isobutyronitril), wurde dann in den Kolben gegeben, nachfolgend 3,9 g NH<sub>4</sub>OH. Eine Exotherme wurde beobachtet, während dieser Zeit wurde die Temperatur mit einem Eiswasserbad bei etwa 68°C gehalten. Nach 1,5 Stunden wurde die Temperatur auf 65°C verringert und das Rühren auf 425 U/min erhöht. Nach 5,5 Stunden wurde die Temperatur auf 50°C verringert, und 3,12 g LiOH in 40 Millilitern (ml) deionisiertem Wasser wurden in den Reaktionskolben gegeben. Das Rühren mit 425 U/min wurde 0,5 Stunden fortgesetzt. Die so erhaltenen Copolymer-Haftklebemittelkerne wurden entwässert und durch Schwerkraftfiltration mit 70% Feststoffen isoliert. Nach anschließender Trocknung waren die Haftklebemittelkerne von Natur aus klebrig und waren nicht freifließend, wie durch den vorstehend beschriebenen Test der Trichterentleerungszeit (ASTM D-1895-69) definiert wurde.

#### Bezugsbeispiel 1

Bezugsbeispiel 1 veranschaulicht die Erzeugung von Klebemittelkugeln, umfassend einen Haftklebemittelkern, der von einer im wesentlichen diskontinuierlichen Beschichtung aus anorganischem Pulver umgeben ist. Genauer gesagt wurde eine Dispersion, umfassend 450 g der filtrierten Klebemittelkerne „A“ und 450 g deionisiertes Wasser, mit 12,6 g hydrophobem Kieselpuder AEROSIL<sup>®</sup> R972 (im Handel erhältlich von Degussa Corp., Ridgefield Park, New Jersey), dispergiert in 27 g IPA, gemischt. Das so erhaltene Gemisch wurde unter Rühren 30 Minuten auf 65°C erwärmt. Die so erhaltenen Kugeln wurden abfiltriert und mit konstantem Rühren in einem Abzug unter Umgebungsbedingungen getrocknet. Die so erhaltenen Kugeln waren freifließend und hatten einen

Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 1%. Die Ladung pro Flächeneinheit wurde berechnet und ist in Tabelle 1 aufgeführt. Ablösehaftung und Fließfähigkeit wurden berechnet und sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die statische Spannung gegen die Zeit ist für die Kügelchen in Fig. 1 gezeigt.

#### Bezugsbeispiel 2

Bezugsbeispiel 2 beschreibt die Erzeugung von Klebemittelkügelchen, umfassend Haftklebemittelkerne „A“, umgeben von einer kontinuierlichen Harnstoff-Formaldehyd-Schale. Genauer gesagt wurde ein Vorkondensat des Schalenmaterials hergestellt, indem 48 g Harnstoff und 121 g 37%iges wäßriges Formalin und eine hinreichende Menge einer 10%igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung, um den pH-Wert der Lösung auf 8,0 zu verringern, gemischt wurden. Das Gemisch wurde eine Stunde bei 70°C gerührt. Nach Erzeugung eines linearen Formalin-Harnstoff-Polymers wurden 28 g des Vorkondensats zu einer Dispersion gegeben, die 403 g der filtrierten Haftklebemittelkügelchen „A“ und 500 g deionisiertes Wasser umfaßte. Eine hinreichende Menge 5%iger wäßriger Salzsäurelösung wurde tropfenweise hinzugegeben, bis der pH-Wert der Lösung auf 3,5 verringert worden war. Die so erhaltene Lösung wurde etwa 5 Stunden bei 50°C gerührt. Dieses Verfahren wurde wiederholt, bis 103 g des Vorkondensats zur Erzeugung der Klebemittelkügelchen verbraucht worden waren. Die beschichteten Kügelchen wurden dann abfiltriert und unter Umgebungsbedingungen getrocknet. Die so erhaltenen Kügelchen waren freifließend. Die Ladung pro Flächeneinheit wurde berechnet und ist in Tabelle 1 aufgeführt. Ablösehaftung und Fließfähigkeit wurden berechnet und sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die statische Spannung gegen die Zeit ist für die Kügelchen in Fig. 1 gezeigt.

#### Bezugsbeispiel 3

Bezugsbeispiel 3 beschreibt ein polymeres Material zur Erzeugung einer im wesentlichen diskontinuierlichen organischen Polymerbeschichtung, das als granuliertes Pulver bereitgestellt wird. Genauer gesagt wurde eine Umsetzung in einem mehrteiligen zwei-Liter-Kolben, ausgestattet mit einem Kühler, einem motorgetriebenen Edelstahlrührer (Rührwerk) mit einer Geschwindigkeitsregelung, einem Temperaturmeßstutzen, Heizlampen mit einer Temperaturregelung und einem Einlaß für Stickstoffgas, ausgeführt. Eine wäßrige Dispersion, umfassend 10,0 g PNVP, 297,0 g MMA und 3,0 g SSS in 1000 g entgastem, deionisiertem Wasser, wurde unter Rühren mit 250 U/min auf 55°C erwärmt. In den Kolben wurden dann 0,60 g  $K_2S_2O_8$  eingefüllt, und man ließ die Umsetzung 4 Stunden bei 55°C ablaufen. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf Raumtemperatur (etwa 20°–22°C) abgekühlt, zu dieser Zeit wurde eine Spurenmenge (etwa 0,01 g) Hydrochinon hinzugesetzt, um jeglichen verbliebenen Initiator zu entfernen. Die Umsetzung lieferte einen organischen Polymerlatex zur Herstellung eines polymeren Materials, umfassend 99 Teile MMA und 1 Teil SSS.



Genauer gesagt wurde der organische Polymerlatex in einem Ofen getrocknet, der 15 Stunden bei 65°C gehalten wurde, und anschließend pulverisiert, so daß ein trockenes, granuliertes Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als etwa 1 µm (Mikrometer) im Durchmesser erzeugt wurde. Das polymere Material wurde anschließend verwendet, um eine im wesentlichen diskontinuierliche organische Polymerschale um die Klebemittelkerne „A“ herum zu erzeugen.

12,6 g des Pulvers wurden mit 450 g der filtrierten Haftklebemittelkerne „A“ und 450 g deionisiertem Wasser in einem zwei-Liter-Reaktionskolben vereinigt. Das Gemisch wurde unter Rühren auf 65°C erwärmt und annähernd 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Die Klebemittelkugeln wurden abfiltriert und mit konstantem Rühren unter Umgebungsbedingungen getrocknet. Die so erhaltenen Kugeln waren freifließend. Die Kugeln hatten eine im wesentlichen diskontinuierliche organische Polymerbeschichtung, umfassend 99 Teile MMA und 1 Teil SSS. Die Kugeln hatten einen Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 1%. Die statische Spannung gegen die Zeit ist für die Kugeln in Fig. 1 gezeigt.

#### Bezugsbeispiel 4

Bezugsbeispiel 4 beschreibt Klebemittelkugeln mit einer praktisch kontinuierlichen thermoplastischen Schalenbeschichtung. Genauer gesagt wurde eine Umsetzung in einem mehrteiligen zwei-Liter-Kolben, ausgestattet mit einem Kühler, einem motorgetriebenen Edelstahlrührer (Rührwerk) mit einer Geschwindigkeitsregelung, einem Temperaturmeßstutzen, Heizlampen mit einer Temperaturregelung und einem Einlaß für Heliumgas, ausgeführt. Eine Suspension wurde aus 343 g Klebemittelkernen „A“ in 200 ml deionisiertem Wasser, das 2 Tropfen AEROSOL® MA-80 (oberflächenaktives Mittel Natriumdihexylsulfosuccinat, im Handel erhältlich von American Cyanamid Co., Wayne, N. J.) und 2 Tropfen POLYWET® Z-1766 (Natriumsalz der Polyacrylsäure mit endständigem Bisulfit, im Handel erhältlich von Uniroyal Chemical Co., Middlebury, Connecticut) enthielt, hergestellt. Ein aus 0,1888 g Kaliumpersulfat und 0,020 g Natriumbisulfit bestehender Redoxinitiator wurde zu der Suspension hinzugefügt und das Gemisch unter Helium und konstantem Rühren mit 350 U/min auf 70°C erwärmt. MMA-Monomer wurde durch eine Spritzenpumpe sorgfältig nach dem folgenden Schema hinzugegeben: 5 g mit 5,1 ml/h; 30 g mit 8,4 ml/h und die letzten 10 g mit 20 ml/h unter Verwendung eines Tropftrichters. Nach 5 h wurde das Gemisch auf 80°C erwärmt, und weitere 15 g MMA-Monomer wurden mit 20 ml/h ebenfalls durch einen Tropftrichter hinzugegeben. Die Klebemittelkugeln wurden abfiltriert und unter Umgebungsbedingungen getrocknet, was eine freifließende Kugelform mit einem Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 1% ergab. Mikrophotographien der Kugeln zeigten eine hauptsächlich kontinuierliche Schalenbeschichtung, die frei von diskreten Teilchen war. Die Ladung pro Flächeneinheit

wurde berechnet und ist in Tabelle 1 aufgeführt. Ablösehaftung und Fließfähigkeit wurden berechnet und sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die statische Spannung gegen die Zeit ist für die Kügelchen in Fig. 1 gezeigt.

#### Bezugsbeispiel 5

Bezugsbeispiel 5 beschreibt die Herstellung von magnetisch ansprechenden Klebemittelkügelchen. Die Umsetzung wurde in einem mehrteiligen zwei-Liter-Kolben, ausgestattet mit einem Kühler, einem motorgetriebenen Edelstahlrührer (Rührwerk) mit einer Geschwindigkeitsregelung, einem Temperaturmeßstutzen, Heizlampen mit einer Temperaturregelung und einem Einlaß für Stickstoffgas, ausgeführt. Vor der Umsetzung wurde PMMA-Homopolymer hergestellt, indem dem Verfahren des Bezugsbeispiels 4 gefolgt wurde, mit der Ausnahme, daß 300 g MMA ohne SSS verwendet wurden. Die PMMA-Emulsion wurde dann in einem Ofen bei 65,6°C getrocknet und mit Mörser und Pistill zerrieben, wobei ein Pulver hergestellt wurde. Das Molekulargewicht, wie es durch Gelpermeationschromatographie bestimmt wurde, war ein mittleres Molekulargewicht von 687 000 und einer Polydispersität von 3,0. Das PMMA-Homopolymerpulver wurde dann mit 10 Gew.-% trockenem Pulver in Methylethylketon dispergiert. Zu 50 g der 10%igen PMMA-Homopolymerdispersion wurde Nickelpulver (im Handel erhältlich von Inco Alloys International, Inc., Huntington, WV) in der Menge von 50 g mit einer mittleren Teilchengröße von 50,45 Mikrometern (wie von Leads and Northrup, Microtrac, Full Range Analyzer, North Whales, Pennsylvania, bestimmt wurde) hinzugegeben. Die vereinigte Dispersion von PMMA und Nickel wurde dann 2 Stunden in einem Ofen bei 65,6°C getrocknet und mit Mörser und Pistill zerrieben. Das Pulver wurde zu unter 53 µm (Mikrometer) gesiebt und dann in der folgenden Umsetzung verwendet. Eine Dispersion von 1,5 g ZnO und 0,30 g PNVP in 350 g deionisiertem Wasser wurde in den Reaktor gegeben und die Temperatur des Ansatzes wurde unter Rühren mit 375 U/min auf 58°C eingestellt. Ein entgastes Monomervorgemisch, bestehend aus 1,0 g MMA, 50 g VOAc, 12,3 g MMA, 237 g IOA, 0,1809 g IOTG und 1,5 g VAZO™64 2,2'-Azobis(isobutyronitril), wurde dann hinzugegeben. Nach 1,5 h wurde die Temperatur des Ansatzes auf 65°C neu eingestellt und das Rühren auf 425 U/min erhöht. Nach 5,5 Stunden wurde die Temperatur des Ansatzes auf 50°C neu eingestellt. 6,4 g beschichtetes Nickelpulver und 6,4 g mikronisiertes Polyethylen wurden hinzugefügt. Das Rühren mit 425 U/min wurde 0,5 h fortgesetzt. Die beschichteten Kügelchen wurden dann abfiltriert und mit konstantem Rühren in einem Abzug unter Umgebungsbedingungen getrocknet, wobei sich freifließende Kügelchen mit einem Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 1% ergaben. Die Ladung pro Flächeneinheit wurde berechnet und ist in Tabelle 1 aufgeführt. Die statische Spannung gegen die Zeit ist für die Kügelchen in Fig. 1 gezeigt.

Bezugsbeispiel 6

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung von Klebemittelkugeln unter Verwendung eines Klebemittelsystems auf der Basis von klebrig gemachtem Gummi. Genauer gesagt wurden 128,9 g Klebemittel auf der Basis von Gummi CA-501 (erhältlich von Century Adhesives Corp., Columbus, Ohio) und 5,16 g gepulvertes Homopolymer PMMA aus dem Bezugsbeispiel 5 vereinigt und unter Anwendung von flüssigem Stickstoff gefroren. Das gefrorene Material wurde dann mit Mörser und Pistill zerrieben, wobei Teilchen von mit PMMA beschichtetem Klebemittel erzeugt wurden. Das so erhaltene Material wurde für die weitere Testung zu unter 780  $\mu\text{m}$  (Mikrometer) gesiebt. Die Ladung pro Flächeneinheit wurde berechnet und ist in Tabelle 1 aufgeführt. Die statische Spannung gegen die Zeit ist für die Kugeln in Fig. 1 gezeigt.

TABELLE 1  
Bestimmung der Ladung pro Flächeneinheit

Bezugsbeispiel	Bzg. Bsp. 1	Bzg. Bsp. 2	Bzg. Bsp. 3	Bzg. Bsp. 4	Bzg. Bsp. 5	Bzg. Bsp. 6
Mittl. csV	-86,52	81,49	-71,17	-94,13	-46,91	276,33
Statische Ladung pro Kugelchen (esC/Kugelchen)	-0,2357	0,2219	-0,1939	-0,2564	-0,1278	0,7527
Statische Ladungsdichte (esC/cm <sup>2</sup> )	-110,18	103,78	-90,63	-119,87	-59,74	351,90
Temp. % rel. Luftfeucht.	22,8°C 20%	22,8°C 20%	22,8°C 20%	22,8°C 20%	22,8°C 20%	22,2°C 20%

Bezugsbeispiel 7

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung von in der Erfindung verwendeten Klebemittelkugeln, bei denen die Beschichtung durch eine Latexdispersion des Polymeradditivs geschaffen wird, die zu den Klebemittelkernen kurz nach der Beobachtung der Exothermie, die während der Polymerisation der Kerne in wässriger Suspension auftritt, hinzugegeben wird.

Genauer gesagt wurde die Umsetzung in einem mehrteiligen zwei-Liter-Kolben, ausgestattet mit einem Kühler, einem motorgetriebenen Edelstahlrührer (Rührwerk) mit einer Geschwindigkeitsregelung, einem Temperaturmeßstutzen, Heizlampen mit einer Temperaturregelung und einem Einlaß für Stickstoffgas, ausgeführt. Eine Dispersion von 1,5 g ZnO und 0,3 g PNVP in 350 g deionisiertem Wasser wurde in den Kolben gegeben, und die Temperatur wurde unter Rühren mit 375 U/min bei 58°C gehalten. Ein entgastetes Monomerenmisch zur Erzeugung der Kerne, umfassend 1,0 g MMA, 50 g VOAc, 12,4 g

MAA, 237 g IOA, 0,1606 g IOTG und 1,5 g VAZO<sup>TM</sup>64 2,2'-Azobis(isobutyronitril), wurde hinzugegeben, nachfolgend 0,75 g NH<sub>4</sub>OH. Nachdem die Exothermie beobachtet wurde (etwa 1 Stunde nach dem Start der Umsetzung), wurden 53,2 g des organischen Polymerlatex des Bezugsbeispiels 3 hinzugegeben. Nach 1,5 Stunden wurde die Temperatur unter konstantem Rühren mit 375 U/min auf 65°C erhöht. Nach 5,0 Stunden wurde die Temperatur auf 50°C verringert, und 0,16 g LiOH in 10 ml deionisiertem Wasser wurden zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben. Das Rühren mit 375 U/min wurde 0,5 Stunden fortgesetzt.

Die Klebemittelkugeln wurden abfiltriert und unter konstantem Rühren bei Umgebungsbedingungen getrocknet, wobei sich freifließende Kugeln mit einem Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 1% ergaben. Die so erhaltenen Kugeln waren freifließend. Die Kugeln umfaßten einen Haftklebemittelkern, umgeben von einer im wesentlichen diskontinuierlichen organischen Copolymerbeschichtung, umfassend 99 Teile MMA und 1 Teil SSS. Die statische Spannung gegen die Zeit ist für die Kugeln in Fig. 1 gezeigt.

#### Bezugsbeispiel 8

Das Verfahren des Bezugsbeispiels 7 wurde wiederholt, außer daß der organische Polymerlatex des Bezugsbeispiels 3 mit dem Monomervorgemisch zur Erzeugung der Klebemittelkerne vor der Initiierung der Suspensionspolymerisation, die die Kerne erzeugte, vereinigt wurde. Die so erhaltenen Kugeln umfaßten einen Haftklebemittelkern, umgeben von einer im wesentlichen diskontinuierlichen organischen Polymerbeschichtung, umfassend 99 Teile MMA und 1 Teil SSS. Die Klebemittelkugeln wurden abfiltriert und unter konstantem Rühren bei Umgebungsbedingungen getrocknet, wobei sich freifließende Kugeln mit einem Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 1% ergaben. Die so erhaltenen Kugeln waren freifließend. Dieses Beispiel zeigt, daß die Klebemittelkugeln gemäß der Erfindung unter Verwendung eines „in-line“-Verfahrens erzeugt werden können. Die statische Spannung gegen die Zeit ist für die Kugeln in Fig. 1 gezeigt.

#### Bezugsbeispiel 9

Ein organischer Polymerlatex wurde unter Verwendung der Emulsionspolymerisation gemäß Bezugsbeispiel 3 hergestellt, außer daß der zwei-Liter-Kolben mit 333 g entgastem und deionisiertem Wasser, 3,33 g PNVP und 100 g MMA gefüllt wurde. Sobald die Temperatur 55°C erreichte, wurden 0,202 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> und 0,145 g NaHSO<sub>3</sub> in den Reaktionskolben eingefüllt, und man ließ die Umsetzung vier Stunden bei 55°C ablaufen. Die Analyse durch Gelpermeationschromatographie zeigte, daß der in diesem Beispiel erzeugte Latex des PMMA-Homopolymers mit hohem Molekulargewicht ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 806 000 und eine Polydispersität von 3,3 hatte.

54,8 g des Latex des PMMA-Homopolymers mit hohem Molekulargewicht wurden gemäß dem Verfahren des Bezugsbeispiels 3 zu 450 g der abfiltrierten Klebemittelkerne „A“ gegeben, wodurch Klebemittelkugeln mit einer im wesentlichen diskontinuierlichen organischen Polymerbeschichtung, erhalten aus einem PMMA-Homopolymer mit hohem Molekulargewicht, erzeugt wurden. Die Klebemittelkugeln wurden abfiltriert und unter konstantem Rühren bei Umgebungsbedingungen getrocknet, wobei sich freifließende Kugeln mit einem Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 1% ergaben. Die so erhaltenen Kugeln waren freifließend. Die statische Spannung gegen die Zeit ist für die Kugeln in Fig. 1 gezeigt.

#### Bezugsbeispiel 10

Ein organischer Polymerlatex wurde durch Emulsionspolymerisation gemäß Bezugsbeispiel 3 hergestellt, außer daß der zwei-Liter-Kolben mit 10 g PNVP, 1000 g entgastem und deionisiertem Wasser, 300 g MMA und 0,1620 g  $\text{CBr}_4$  gefüllt wurde. Sobald die Temperatur  $55^\circ\text{C}$  erreichte, wurden 0,60 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  und 0,40 g  $\text{NaHSO}_3$  in den Reaktionskolben gegeben, und man ließ die Umsetzung vier Stunden bei  $55^\circ\text{C}$  ablaufen. Nach vier Stunden bei  $55^\circ\text{C}$  wurden 0,05 g Hydrochinon hinzugegeben, um jeglichen überschüssigen Initiator zu deaktivieren. Die Analyse durch Gelpermeationschromatographie zeigte, daß der in diesem Beispiel erzeugte Latex eines PMMA-Homopolymers mit niedrigem Molekulargewicht ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 687 000 und eine Polydispersität von 3,0 hatte. 54,8 g des Latex des PMMA-Homopolymers mit niedrigem Molekulargewicht wurden gemäß dem Verfahren des Bezugsbeispiels 3 zu 450 g der abfiltrierten Klebemittelkerne „A“ gegeben, wodurch Klebemittelkugeln erzeugt wurden, die eine im wesentlichen diskontinuierliche organische Polymerbeschichtung, erhalten aus einem PMMA-Homopolymer mit niedrigem Molekulargewicht, hatten. Ablösehaftung und Fließfähigkeit wurden berechnet und sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Klebemittelkugeln wurden abfiltriert und unter konstantem Rühren bei Umgebungsbedingungen getrocknet, wobei sich freifließende Kugeln mit einem Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 1% ergaben. Die so erhaltenen Kugeln waren freifließend. Die statische Spannung gegen die Zeit ist für die Kugeln in Fig. 1 gezeigt.

#### Bezugsbeispiel 11

Ein organischer Polymerlatex wurde durch Emulsionspolymerisation gemäß Bezugsbeispiel 3 hergestellt, außer daß der zwei-Liter-Kolben mit 10 g NaLS, 0,132 g  $\text{CBr}_4$ , 300 g S und 1000 g entgastem und deionisiertem Wasser gefüllt wurde. Sobald die Temperatur  $55^\circ\text{C}$  erreichte, wurden 0,61 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  hinzugegeben, und man ließ die Umsetzung 4,5 Stunden bei dieser Temperatur ablaufen. Zu dieser Zeit ließ man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen, und 0,01 g Hydrochinon wurden hinzugegeben, um jeglichen

verbliebenen Initiator zu entfernen. Analyse durch Gelpermeationschromatographie zeigte, daß der in diesem Beispiel erzeugte Latex eines PS-Homopolymers mit niedrigem Molekulargewicht ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 585 000 und eine Polydispersität von 2,4 hatte.

54,8 g des Latex eines PS-Homopolymers mit niedrigem Molekulargewicht wurden zu 450 g der abfiltrierten Klebemittelkerne „A“ hinzugegeben, wie im Zusammenhang mit dem Bezugsbeispiel 3 beschrieben wurde, wodurch Klebemittelkugeln erzeugt wurden, die eine im wesentlichen diskontinuierliche organische Polymerbeschichtung, erhalten aus einem PS-Homopolymer mit niedrigem Molekulargewicht, einschlossen. Die Klebemittelkugeln wurden abfiltriert und unter konstantem Rühren bei Umgebungsbedingungen getrocknet, wobei sich freifließende Kugeln mit einem Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 1% ergaben. Die so erhaltenen Kugeln waren freifließend. Die statische Spannung gegen die Zeit ist für die Kugeln in Fig. 1 gezeigt.

TABELLE 2

Verweilzeit (Minuten)	Ablösehaltung (g/cm Breite)			
	Bzg.Bsp. 1	Bzg.Bsp. 2	Bzg.Bsp. 4	Bzg.Bsp. 10
0,5	1,0	8,4	0,7	83,8
1,0	2,2	11,7	0,7	114,6
3,0	4,1	26,8	2,8	130,8
10,0	35,2	41,3	4,3	256,9
Fließfähigkeit (sec)	4,0	6,0	2,1	5,5

#### Beispiel 1

Zur Demonstration der Verwendung von elektrostatischen Stoffen in der Beschichtung der in der Erfindung verwendeten Haftklebemittelkugeln wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem eine High Voltage DC Power Supply (Stromversorgung mit Gleichstrom hoher Spannung), Modell Nr. R10B, von Hipotronics Inc., Brewster, N.Y., und die Coronadrahtkartusche aus einem Kopiergerät von 3M Company, St. Paul, Minnesota, Modell Nr. 566A6, verwendet wurden. Die zu beschichtende Oberfläche war eine 15,24 cm breite und 25 µm (1 Mil) dicke Polyesterfolie, die durch zwei 5,1-cm-Streifen des entfernbaren Magic™-Bandes von Scotch™, Sorte Nr. 811 (im Handel erhältlich von 3M Company, St. Paul, Minnesota) maskiert war, wobei ein 5,1-cm-Streifen, der entlang der Mitte der Polyesterfolie verlief, frei blieb. 9000 Volt Gleichstrom wurden an die Coronakartusche angelegt, und die Polyesterfolie mit einem 15,24 cm breiten Papierträger (20 Pfund, geleimt, von Nekoosa,

Ashdown, AR) wurde mit einer Geschwindigkeit von angenähert 1,8 m pro Minute von Hand durch die Coronaentladung gezogen, wobei die Folie und die Kartusche durch einen Luftspalt von 0,635 cm getrennt waren. Ein berührungsfreies elektrostatisches Miniaturvoltmeter von Monroe Electronics, Inc., Lyndonville, New York, Modell Nr. 244, und eine Sonde, Modell Nr. 1015B, wurden verwendet, um die Verteilung der elektrostatischen Spannung über die Folienoberfläche zu bestimmen. Es wurde bestimmt, daß sie 2200–2400 elektrostatische Volt in den nichtmaskierten Bereichen und 530–860 elektrostatische Volt in den maskierten Bereichen betrug, es wurde auch bestimmt, daß eine ähnliche Verteilung der negativen Polarität auf der gegenüberliegenden Seite vorhanden war. Mehrere Gramm der Kügelchen aus jedem der Bezugsbeispiele 1, 2, 4 und 5 wurden getrennt aufgeladen, indem die Kügelchen in eine Polystyrol-Petrischale von 100 x 15 mm mit einem Polystyroldeckel gegeben wurden und 30 Sekunden kräftig von Hand geschüttelt wurde. Eine Monoschicht geladener Klebemittelkügelchen wurde schnell auf die Folienoberfläche aufgebracht. Die Kügelchen der Bezugsbeispiele 2, 4 und 5 hatten hohe Konzentrationen der Kügelchen in dem Bereich, der während der Coronabehandlung maskiert war, während die Kügelchen des Bezugsbeispiels 1 in dem nichtmaskierten Bereich konzentriert waren. Für die Kügelchen aus jedem der Bezugsbeispiele 1, 2, 4 und 5 trat eine bestimmte Streuung der Kügelchen außerhalb ihrer jeweiligen Bereiche auf. Das berührungsfreie Monroe-Voltmeter und eine Grundplatte wurden verwendet, um die Polarität der Kügelchen zu bestimmen. Das berührungsfreie Monroe-Voltmeter und die Sonde Modell Nr. 1015B wurden auf die Oberfläche einer Grundplatte gebracht und auf einen 1-mm-Spalt zwischen der Oberfläche der Kügelchen und dem Sondenende eingestellt. Die Probe wurde langsam unter der Sonde bewegt, bis die gesamte Oberfläche beprobt worden war. Die Haftklebemittelkügelchen der Bezugsbeispiele 2, 4 und 5 waren positiv, während die Haftklebemittelkügelchen des Bezugsbeispiels 1 negativ waren. So waren die Beschichtungsmuster, die von den Kügelchen der Bezugsbeispiele 2, 4 und 5 erhalten wurden, umgekehrt zu dem, das von den Kügelchen des Bezugsbeispiels 1 erhalten wurde.

#### Beispiel 2

Zur Demonstration der Verwendung von magnetischen Stoffen in der Beschichtung der Haftklebemittelkügelchen der Erfindung wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem die gemäß dem Bezugsbeispiel 5 hergestellten magnetisch ansprechenden Kügelchen verwendet wurden. Ein Stück von 21,8 x 21,6 cm eines standardmäßigen weißen mittleren geleinnten Papiers wurde oben auf die klebemittelfreie Seite eines 0,152 cm dicken, 2,54 cm breiten Stücks des 3M™-Magnetbands, Sorte Nr. 1317 (erhältlich von 3M Company, St. Paul, Minnesota), das vorher auf ein Stück Pappe geklebt worden war, gelegt. Die Länge des Magnetbands war so, daß die Kante des Magnetbands über die Kante des standardmäßigen weißen geleinnten Papiers hinausragte. Die Kügelchen des Bezugsbeispiels 5 wurden auf das Papier und das

Magnetband an ihrem Übergangspunkt gestreut. Überschüssige Kügelchen wurden abgewischt, um eine Monoschicht von Kügelchen zu schaffen. Die Kügelchen orientierten sich aufgrund des magnetischen Feldes, erzeugt durch das darunter liegende Magnetband, in praktisch parallelen Linien. Figur 2 veranschaulicht die parallele Ausrichtung der in der Erfindung verwendeten magnetisch ansprechenden Kügelchen an der Grenzfläche Papier-Magnetband, wobei das Papier das hell gefärbte Substrat bildet und das Magnetband das dunkel gefärbte Substrat bildet. Die Kügelchen behielten ihr Muster, auch wenn der Verbundstoff von einer waagerechten Position in eine senkrechte Position bewegt wurde und auch wenn der Verbundstoff umgedreht wurde.

### Beispiel 3

Dieses Beispiel beschreibt die Verwendung von nichteingelagerten magnetisch ansprechenden Teilchen mit einer elektrostatisch aufladbaren Beschichtung (Positionierungsteilchen) zur Positionierung von elektrostatisch aufladbaren Haftklebemittelkügelchen. Teilchen von mit PMMA beschichtetem Nickel, hergestellt gemäß dem Verfahren des Bezugsbeispiels 5, wurden gemäß dem Verfahren des Beispiels 2 auf das standardmäßige weiße geleimte Papier mit darunterliegendem Magnetband aufgebracht. Die PMMA/Nickel-Positionierungsteilchen orientierten sich aufgrund des darunterliegenden Magnetbands in praktisch parallelen Linien. Mit Polystyrol niedrigen Molekulargewichts beschichtete Klebemittelkügelchen, hergestellt gemäß dem Verfahren des Bezugsbeispiels 11, wurden zu einer negativen Spannung aufgeladen, indem mehrere Gramm der Kügelchen in eine Polystyrol-Petrischale von 100 x 15 mm mit einem nichtleitenden Faserplattendeckel gegeben wurden und 30 Sekunden heftig von Hand geschüttelt wurde.

Die geladenen Kügelchen wurden dann auf die vorher positionierten PMMA/Nickel-Positionierungsteilchen und das Papiersubstrat aufgestäubt. Auf den PMMA/Nickel-Positionierungsteilchen wurde eine induzierte positive Ladung entwickelt, die bewirkte, daß die PSA-Kügelchen zwischen den und um die PMMA/Nickel-Positionierungsteilchen herum ausgerichtet wurden. Die so erhaltene Wirkung war eine Einstreifenbeschichtung aus den PSA-Kügelchen.

Dies befähigt die ausgerichteten PSA-Kügelchen, am Ort aktiviert zu werden, wobei über den PMMA/Nickel-Streifen eine PSA-Beschichtung hergestellt wird, oder dann wieder auf ein zweites Substrat übertragen zu werden, indem eine größere statische elektrische Ladung auf einem zweiten Substrat als die vorher auf den PMMA/Nickel-Positionierungsteilchen induzierte verwendet wird. Die Haftklebemittelkügelchen können dann von den Positionierungsteilchen abgetrennt und auf das zweite Substrat übertragen werden, wobei das durch die Positionierungsteilchen hergestellte Muster aufrechterhalten wird. Diese können dann auf dem zweiten Substrat (zum Beispiel durch Wärme und/oder Druck) aktiviert werden.



EP-B-0 688 352

94 91 2184.2

MINNESOTA MINING & MANUFACTURING CO.

u.Z.: H 413 EP

### Patentansprüche

1. Beschichtetes Substrat, umfassend ein Substrat mit einer darauf aufgetragenen Schicht aus Haftklebemittel, wobei das Haftklebemittel aus Klebemittelkugeln, umfassend einen Haftklebemittelkern und eine klebfreie Schale darum herum, erzeugt ist, wobei die Kugeln zur Unterstützung der Positionierung der Kugeln ein oder mehrere magnetisch ansprechende Materialien umfassen, und wobei nach Aktivierung durch Wärme und/oder Druck die Kugeln eine Schicht aus Haftklebemittel erzeugen, die Haftklebrigkeit auf dem Substrat zeigt.

2. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 1, wobei der Klebemittelkern der Kugeln ein magnetisch ansprechendes Material umfaßt, wobei die klebfreie Schale der Kugeln ein magnetisch ansprechendes Material umfaßt oder wobei sowohl der Klebemittelkern als auch die klebfreie Schale ein magnetisch ansprechendes Material umfassen.

3. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 1, wobei die klebfreie Schale der Kugeln weiterhin ein elektrostatisch aufladbares Material umfaßt.

4. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 1, wobei die Klebemittelkugeln einen Haftklebemittelkern und eine klebfreie Schale darum herum umfassen, wobei die Schale ein magnetisch ansprechendes Material umfaßt.

5. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 1, wobei die Schale der Kugeln eine Mehrzahl diskreter Teilchen umfaßt, die den an sich klebrigen Kern praktisch umgeben, so daß der Kern praktisch nicht freigelegt ist.

6. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 1, wobei die Schale der Kugeln, wenn sie auch darin vielleicht Spalten oder Risse enthält, nicht eine Mehrzahl diskreter Teilchen, die den Klebemittelkern praktisch umgeben, sondern vielmehr eine praktisch kontinuierliche Schale umfaßt.

7. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 5, wobei die Kügelchen einen Haftklebemittelkern und eine klebfreie Schale, umfassend um den Kern herum angeordnetes magnetisch ansprechendes Material, umfassen.

8. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 6, wobei die Kügelchen einen Haftklebemittelkern und eine klebfreie Schale, umfassend um den Kern herum angeordnetes magnetisch ansprechendes Material, umfassen.

9. Verfahren zur Bereitstellung eines mit Haftklebemittelkügelchen beschichteten Substrats, umfassend die Schritte:

(a) Bereitstellen eines ersten Substrats und (eines) von Haftklebemittelkügelchen(s), wobei jedes der Kügelchen einen Haftklebemittelkern und eine klebfreie Schale darum herum umfaßt, wobei (das) die Haftklebemittelkügelchen elektrostatisch aufladbar, magnetisch ansprechend oder beides (ist) sind;

(b) Positionieren (des) der Kügelchen(s) auf dem ersten Substrat durch ein Mittel, ausgewählt aus elektrostatischer Kraft (elektrostatischen Kräften), magnetischer Kraft (magnetischen Kräften), sowohl elektrostatischer Kraft (elektrostatischen Kräften) als auch magnetischer Kraft (magnetischen Kräften), zur Erzeugung einer klebfreien Beschichtung aus (dem) den Kügelchen auf dem ersten Substrat, wobei nach Aktivierung durch Wärme und/oder Druck die Kügelchen eine Schicht aus Haftklebemittel erzeugen, die Haftklebrigkeit auf dem Substrat zeigt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, das weiterhin den Schritt (c) der Aktivierung (des) der Kügelchen(s) auf dem ersten Substrat umfaßt, wobei der Haftklebemittelkern freigelegt und eine Beschichtung aus dem Haftklebemittel auf dem ersten Substrat geschaffen wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9, das weiterhin einen Schritt (c) der Sicherung (des) der Haftklebemittelkügelchen(s) auf dem ersten Substrat umfaßt, wobei der Sicherungsschritt gleichzeitig mit dem oder anschließend an den Positionierungsschritt (b) erfolgen kann.

12. Verfahren nach Anspruch 10, das weiterhin einen Schritt der Sicherung (des) der Haftklebemittelkügelchen(s) auf dem ersten Substrat umfaßt, wobei der Sicherungsschritt gleichzeitig mit dem oder anschließend an den Positionierungsschritt (b) erfolgen kann, aber vor dem Aktivierungsschritt (c) erfolgen muß.

13. Verfahren nach Anspruch 9, das weiterhin einen Schritt umfaßt, ausgewählt aus:

(i) Aktivieren (des) der Haftklebemittelkugelchen(s), wobei eine Beschichtung aus Haftklebemittel auf dem ersten Substrat geschaffen wird, und Übertragen des Haftklebemittels auf ein zweites Substrat, wobei eine Beschichtung aus Haftklebemittel auf dem zweiten Substrat geschaffen wird;

(ii) Übertragen (des) der Haftklebemittelkugelchen(s) auf ein zweites Substrat durch ein Mittel, ausgewählt aus magnetischer Kraft (magnetischen Kräften), elektrostatischer Kraft (elektrostatischen Kräften) und sowohl magnetischer Kraft (magnetischen Kräften) als auch elektrostatischer Kraft (elektrostatischen Kräften), und gleichzeitig Freilegen des Kerns (des) der Haftklebemittelkugelchen(s), wobei eine Beschichtung aus Haftklebemittel auf dem zweiten Substrat erzeugt wird; und

(iii) Übertragen (des) der Haftklebemittelkugelchen(s) auf ein zweites Substrat durch ein Mittel, ausgewählt aus magnetischer Kraft (magnetischen Kräften), elektrostatischer Kraft (elektrostatischen Kräften) und sowohl magnetischer Kraft (magnetischen Kräften) als auch elektrostatischer Kraft (elektrostatischen Kräften), und anschließend Freilegen des Kerns (des) der Haftklebemittelkugelchen(s), wobei eine Beschichtung aus Haftklebemittel auf dem zweiten Substrat erzeugt wird.

14. Mit Haftklebemittel beschichtetes Substrat, hergestellt gemäß dem Verfahren nach Anspruch 13.

15. Verfahren zur Bereitstellung eines mit Haftklebemittelkugelchen beschichteten Substrats, umfassend die Schritte:

(a) Bereitstellen eines ersten Substrats und (eines) von Positionierungsteilchen(s), wobei jedes Positionierungsteilchen sowohl elektrostatisch aufladbar als auch magnetisch ansprechend ist;

(b) Positionieren (des) der Positionierungsteilchen(s) auf einem ersten Substrat durch ein Mittel, ausgewählt aus elektrostatischer Kraft (elektrostatischen Kräften), magnetischer Kraft (magnetischen Kräften) und sowohl elektrostatischen Kräften als auch magnetischen Kräften, wobei eine Beschichtung aus den Positionierungsteilchen auf dem Substrat erzeugt wird;

(c) Bereitstellen (eines) von Haftklebemittelkugelchen(s), wobei jedes der Kugelchen einen Haftklebemittelkern und eine klebfreie Schale darum herum umfaßt, wobei (das) die Haftklebemittelkugelchen elektrostatisch aufladbar, magnetisch ansprechend oder beides (ist) sind; und

(d) Positionieren des Haftklebemittelkugelchens auf dem mit Positionierungsteilchen beschichteten Substrat durch Anziehung (des) der Positionierungsteilchen(s) und (des) der Haftklebemittelkugelchen(s) durch ein Mittel, ausgewählt aus magnetischer Kraft (magnetischen Kräften), elektrostatischer Kraft

10.11.99

49

(elektrostatischen Kräften), sowohl magnetischer Kraft (magnetischen Kräften) als auch elektrostatischer Kraft (elektrostatischen Kräften).

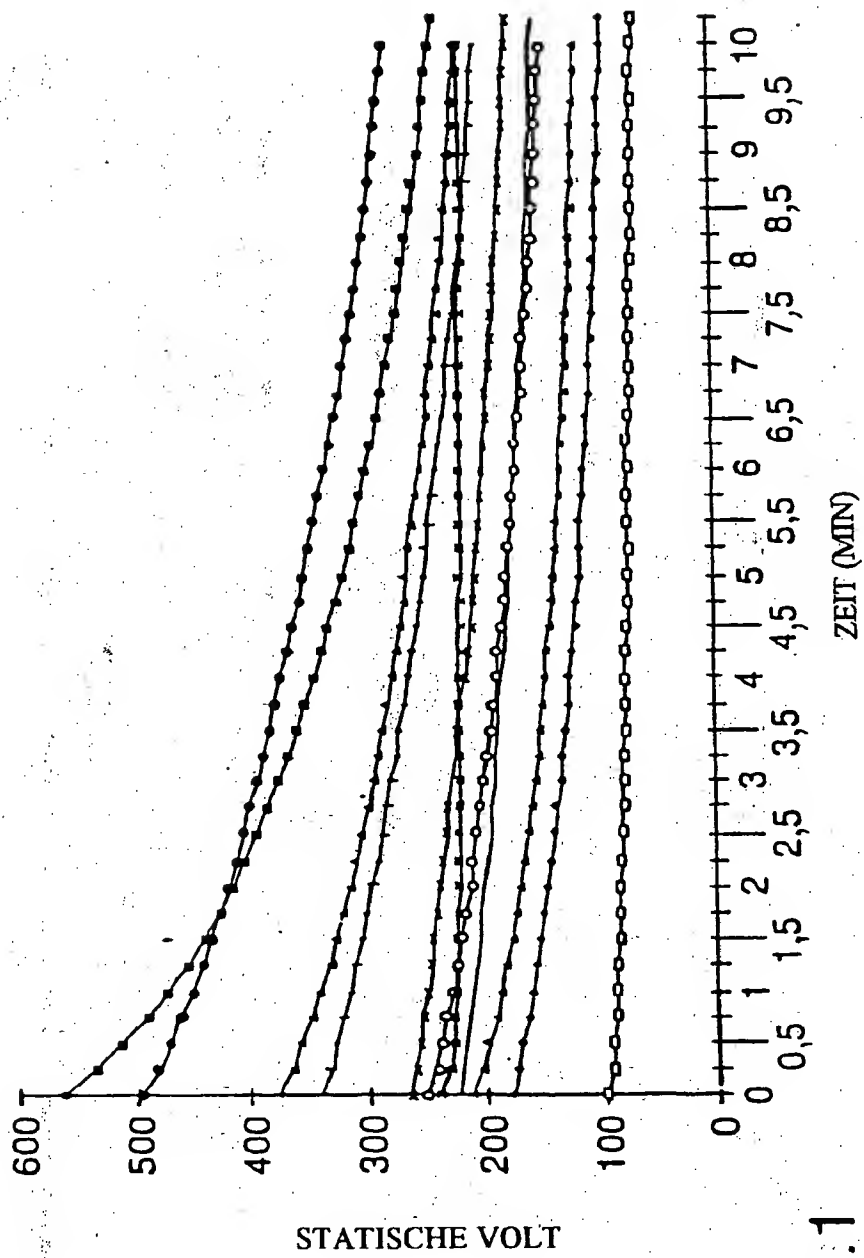


FIG.1

—○— BZG.BSP. 1	—○— BZG.BSP. 5	—○— BZG.BSP. 9
—■— BZG.BSP. 2	—*— BZG.BSP. 6	—+— BZG.BSP. 10
—△— BZG.BSP. 3	—△— BZG.BSP. 7	—●— BZG.BSP. 11
—x— BZG.BSP. 4	—*— BZG.BSP. 8	

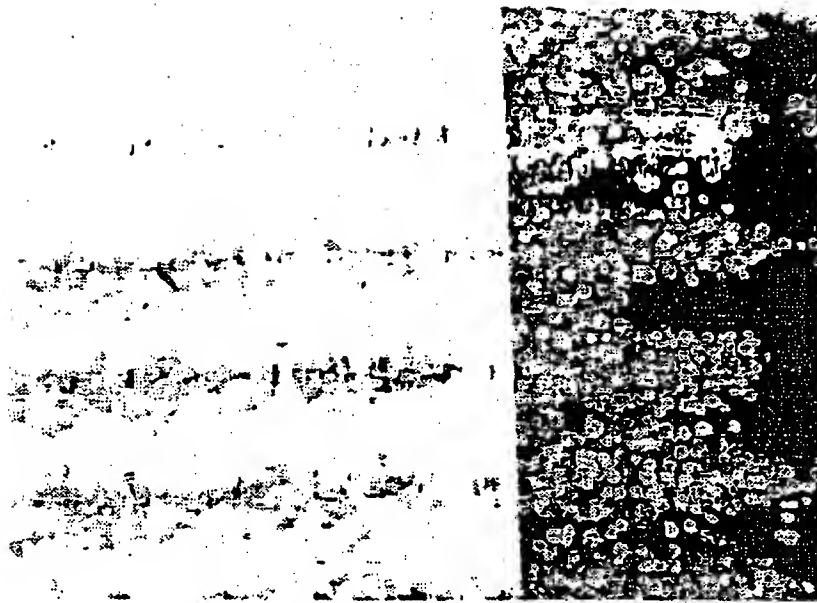


FIG.2